

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-316578 ✓

(43)Date of publication of application : 16.11.2001 ✓

(51)Int.Cl.

C08L 67/02
A01G 13/00
B01J 19/12
B29C 47/20
C08J 3/28
C08J 5/18
C08J 7/00
C08K 3/34
C08L 67/04
// B29K 67:00
B29L 7:00

(21)Application number : 2000-138143 ✓

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 11.05.2000

(72)Inventor : MURAKAMI TEI

(54) MULCHING FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aliphatic polyester-based resin composition having high mechanical strength in molding at a high temperature and good malleability in various moldings including blow molding, improved in mechanical characteristics (particularly vertical tear strength) and excellent in biodegradability.

SOLUTION: This biodegradable mulching film for agriculture is obtained by molding an aliphatic polyester-based resin composition composed of (a) a dehydration condensing type aliphatic polyester resin and/or (b) polylactone and (c) diatomaceous earth and treated y radiation exposure.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-316578

(P2001-316578A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001. 11. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)	
C 0 8 L 67/02	Z B P	C 0 8 L 67/02	Z B P	2 B 0 2 4
A 0 1 G 13/00	3 0 2	A 0 1 G 13/00	3 0 2 Z	4 F 0 7 0
B 0 1 J 19/12		B 0 1 J 19/12	C	4 F 0 7 1
			G	4 F 0 7 3
B 2 9 C 47/20		B 2 9 C 47/20	Z	4 F 2 0 7
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 34 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2000-138143(P2000-138143)

(22) 出願日 平成12年5月11日(2000.5.11)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 村上 禎

千葉県松戸市新松戸南1-323

(74) 代理人 100090491

弁理士 三浦 良和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マルチフィルム

(57) 【要約】

【課題】 高温成形時での機械的強度が高く、ブロー成形を始めとする様々な成形において成形性よく、機械的特性(特に縦引き裂き強度)が改善され、かつ生分解性にも優れる脂肪族ポリエステル系樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 脱水縮合型の脂肪族ポリエステル樹脂

(a) 及び/またはポリラクトン(b)と珪藻土(c)からなる樹脂組成物であって放射線照射処理がなされた脂肪族ポリエステル系樹脂組成物を成形してなる生分解性農業用マルチフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脱水縮合型の脂肪族ポリエステル樹脂 (a) 及び／またはポリラクトン(b)と珪藻土(c)からなる樹脂組成物であって放射線照射処理がなされた脂肪族ポリエステル系樹脂組成物を成形してなる生分解性農業用マルチフィルム。

【請求項2】 ポリラクトン (b) が、 ϵ -カプロラクトン、4-メチルカプロラクトン、3, 5, 5-トリメチルカプロラクトン、3, 3, 5-トリメチルカプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、エナントラクトンの単独重合体又はこれらの2種以上のモノマーの共重合体、これらの単独又は共重合体の混合物である請求項1に記載の生分解性農業用マルチフィルム。

【請求項3】 ポリラクトン (b) が、ポリ ϵ -カプロラクトンである請求項1に記載の生分解性農業用マルチフィルム。

【請求項4】 放射線処理が、 γ 線又は電子加速器による電子線照射処理であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の生分解性農業用マルチフィルム。

【請求項5】 脱水縮合型の脂肪族ポリエステル系樹脂 (a) 及び／またはポリラクトン(b)と珪藻土(c)からなる樹脂組成物を放射線照射処理し、得られた脂肪族ポリエステル系樹脂組成物を成形することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の生分解性農業用マルチフィルムの製造方法。

【請求項6】 脱水縮合型の脂肪族ポリエステル系樹脂 (a) 及び／またはポリラクトン(b)と珪藻土(c)からなる樹脂組成物を放射線照射処理し、得られた脂肪族ポリエステル系樹脂組成物を環状ダイよりチューブ状フィルムに押出すと共に、該チューブ状フィルム内に気体を吹き込み、該気体の圧力によりチューブ状フィルムを膨脹させ、次いでニップロールによって折り畳むことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の生分解性農業用マルチフィルムの製造方法。

【請求項7】 脱水縮合型の脂肪族ポリエステル系樹脂 (a) 及び／またはポリラクトン(b)と珪藻土(c)からなる樹脂組成物を成形し、得られたフィルムを放射線照射処理することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の生分解性農業用マルチフィルムの製造方法。

【請求項8】 脱水縮合型の脂肪族ポリエステル系樹脂 (a) 及び／またはポリラクトン(b)と珪藻土(c)からなる樹脂組成物を環状ダイよりチューブ状フィルムに押出すと共に、該チューブ状フィルム内に気体を吹き込み、該気体の圧力によりチューブ状フィルムを膨脹させ、次いでニップロールによって折り畳み、得られたフィルムを放射線照射処理することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の生分解性農業用マルチフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、脱水縮合型の脂肪族ポリエステル系樹脂 (a) 及び／またはポリラクトン (b)と珪藻土(c)からなる樹脂であって放射線照射処理がなされた脂肪族ポリエステル系樹脂及び該樹脂を含有する脂肪族ポリエステル系樹脂組成物を成形してなる生分解性農業用マルチフィルム、及び該マルチフィルムの製造方法に関する。該生分解性農業用マルチフィルムは、成形時の機械的強度、製膜後の引き裂き強度が改善され、生分解性に優れる。

【0002】

【従来の技術】農業用マルチフィルム又はシート（以下、両者を単に農業用マルチフィルム、さらにマルチフィルムと略称することがある。）は、地温の激変制御、雑草の繁茂抑制、養分の徐放等の作用により、作物の収穫量向上を目的として使用されるものである。従来、この農業用マルチフィルムはポリエチレンに代表されるようなポリオレフィン、塩化ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂等汎用のものに黒色、銀色、白色等の着色が施されたものが中心に使用されてきた。これらの樹脂は安価であり、耐候性にも優れるが、生分解性は実質上皆無であるためにその使用後には回収が必要となる。しかし、使用後の汚れたフィルムは回収、再利用が難しく、廃棄する場合は焼却処分や、埋め立て処分が挙げられるが、ポリオレフィンやポリ塩化ビニル等の難分解性の樹脂は、焼却の際には高発熱量による焼却炉の損傷や、有害性排ガスの発生が問題となり、一方、これらは化学的に安定であり、使用後自然界に廃棄、放置されてもほとんど分解しないため、埋め立て処分の場合、環境中にいつまでも残留することによる環境汚染が問題になっており、その廃棄処分が社会問題化している。これの対策として、種々の生分解性樹脂が提案され、上記樹脂との代替が検討されている。

【0003】この問題の解決のために、農業用マルチフィルムとして必要な期間使用後はフィルムの強度が低下し、土壌の中に鋤込み易くなり、しかも土壌中では微生物により完全分解するという、回収処理が不要なマルチフィルムが検討され、種々の生分解性樹脂の使用が提案されるに至った。しかも、この生分解性樹脂は他の一般樹脂と同様に土壌表面では生化学的分解は起こり難いにしても、通常は温度、湿度、光等の自然条件に対する耐候性を低くすることにより、脆化は起こすことができ、上記所定の使用期間後のフィルムの強度は比較的自由に変えられ易いから、農業用マルチフィルムとしては好適である。ここに生分解性樹脂とは、農業用マルチフィルムとしての使用時には汎用のプラスチックとほぼ同様に生分解性を発揮しないが、廃棄後、活性汚泥中、土壌中、堆肥中等に埋設した場合には速やかにバクテリアやカビ等の微生物により生化学的に、ものによっては二酸化炭素と水にまで分解する高分子化合物のことをいう。

【0004】このような農業用マルチフィルムとして利用される生分解性樹脂としては、上記諸要求を満足させるために、特定のポリエステル系生分解性樹脂の他、澱粉-EVOH（エチレン-ビニルアルコール共重合体）系樹脂、EVOH系樹脂-脂肪族ポリエステル系樹脂、脂肪族ポリエステル系樹脂-ポリオレフィン系樹脂等、ブレンド系の樹脂組成物が知られており、これらの樹脂又は樹脂組成物は一応各種フィルムに成形され得るが、農業用マルチフィルムとして見た場合、フィルム製造時に要求される成形性、前記マルチフィルムに要求される防黴性、耐候性その他の物理的諸特性、廃棄後に要求される生化学的分解性等の全ての点においてバランスの採れた、優れた樹脂又は樹脂組成物は未だ提案されていない。特に生分解性を付与するという点から汎用樹脂に比較してフィルムとしての機械物性、特に引裂き性に劣るものが多い。逆に引裂き性に優れているものは、その生分解性および他の諸物性、例えば熱的性質に劣っているものが殆どである。

【0005】そこで、天然素材系のバイオセルロースや澱粉主体のプラスチック、低置換度セルロース系エステル、微生物による天然ポリエステル、化学合成による脂肪族ポリエステル樹脂等が生分解性のあるプラスチックとして、その製法、用途等が検討されている。これらの内、加工性、コスト、機械特性、耐水性等の点で比較的バランスがとれていて、様々な用途に使いやすい樹脂として注目されているものとして、化学合成で得られる脂肪族ポリエステル樹脂、ポリラクトン等が挙げられる。生分解性樹脂は、具体的には、ポリε-カプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート／ポリヒドロキシバリラート共重合体、ポリ乳酸等の脂肪族ポリエステルの他、変性澱粉／変性ポリビニルアルコール（PVA）組成物、カルボニル基含有光分解性ポリマー等である。これらのうち、ポリε-カプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート／ポリヒドロキシバリラート共重合体、ポリ乳酸等の脂肪族ポリエステルは完全生分解性である点で最も注目されている。

【0006】例えば、特開平8-150658号公報には、澱粉-EVOH-ポリカプロラクトン系樹脂からなる樹脂組成物を用いて成形をする場合の特定の成形条件が提案されている。得られたフィルムは先に述べた引裂き性には幾分優れているが、主原料の生分解性が低く完全生分解性とは言い難いEVOHを使用しており、しかも屋外での使用には耐えがたい澱粉を必須成分として含んでいるため農業用マルチフィルムとしては実用的ではない。特開平8-188706号公報には、生分解性樹脂であるポリε-カプロラクトン（以下、ポリカプロラクトン、PCLと略称することがある）80~100重量%と、生物によって産出される生分解性直鎖状ポリエステル系樹脂20~0重量%との混合物100重量部に対して滑剤0.3~0.8重量部を配合してなる組成物を成形して得られた

生分解性プラスチックフィルムが開示されているが、フィルム成形時の機械的強度に問題があり、フィルムを量産することは困難であるばかりか、該フィルムは生ゴミと共にコンポスト化装置に投入してもフィルムの生化学的分解に100日もかかるので、分解速度は十分速いとは言えない。

【0007】また、特開平8-11206号公報には、生分解性樹脂のインフレーション製膜に下向きのダイスを使用する提案がなされているが、押出方向を下方にするというのみで、生分解性樹脂自体の特性に基づく問題の解決策は示されていないので、生分解性樹脂のインフレーション製膜時の課題の根本的解決にはなっていない。

【0008】脂肪族ポリエステル樹脂は、 α 、 ω -2官能脂肪族アルコールと、 α 、 ω -2官能脂肪族ジカルボン酸の重縮合で得られるポリエステル樹脂で代表されるが、一般的に融点が低く、従来のポリオレフィンの代替としては使用できるものではない。ところが、ある種のポリエステル樹脂は融点が100℃以上で、熱可塑性を有することが知られており、合成検討が行われてきた。すなわち、コハク酸と1, 4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、コハク酸とエチレングリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とネオペンチルグリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸と1, 4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とエチレングリコールから得られるポリエステル樹脂等がそれらに相当する。このうち、シュウ酸から得られるポリエステル樹脂は特に熱安定性が悪く、高分子量に至らないが、コハク酸から得られるポリエステル樹脂は熱安定性が比較的良好であり、合成の工夫が行われてきた。しかし、これらコハク酸系の脂肪族ポリエステル樹脂であっても、一般的な装置を用いて重縮合する場合、高分子量にするのは難しく、実用的な機械強度を有する樹脂は得にくい。

【0009】更に特開平9-235360号及び同9-233956号各公報には(1)-O-R¹-CO-で表される脂肪族オキシカルボン酸単位(R¹は2価の脂肪族炭化水素基)、(2)-O-R²-O-で表されるジオール単位(R²は2価の脂肪族または脂環式炭化水素基)及び(3)-OC-R³-CO-で表される脂肪族ジカルボン酸単位(R³は直接結合または2価の脂肪族炭化水素基)からなり、所定の分子量を有する脂肪族ポリエステル系共重合体を用いた農業用マルチフィルム等の農業用フィルムが提案されているが、ポリマーにおける各単位の配列構造は特定されておらず、安定したフィルム特性が要求される原料樹脂の供給性自体に問題を有しており、これも実用的ではない。

【0010】又、特開平7-177826号公報にはポリ乳酸又は乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーに可塑剤、紫外線吸収剤配合の農業用フィルムが開示されているが、その実施例全てに示されているように、強度

を出すため、後処理として延伸処理が必要であり、量産性、汎用性の要求される農業用フィルムとしては好ましくないものではない。

【0011】一方、ポリカプロラクトン等のラクトン樹脂は生分解性樹脂であり、環境に優しい樹脂でありながら、融点が例えばポリカプロラクトンでは60℃以上と比較的低いため、フィルム成形性、高温大気下でのマルチフィルムとしての実用性の点で限界があり、直ちに農業用マルチフィルムとして使用できるものではなかった。

【0012】そこで、ポリエステル樹脂の分子末端水酸基をポリイソシアネート等を用いて、ウレタン結合により高分子量化することが行われている。例えば、特開平9-67513号公報には、脂肪族イソシアネートで高分子量化した脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトンを1~200重量部を配合してなる生分解性の改善されたポリエステル樹脂組成物が開示されている。ここで用いるポリイソシアネートは芳香族系よりも脂肪族系の方が生分解性に優れた性質を示すことから、ヘキサメチレンジイソシアネート等がしばしば用いられる。このようにして、低分子量の脂肪族ポリエステル樹脂を高分子量化し、機械特性を確保して、射出成形、ブロー成形、繊維化、フィルム化等の加工に対応させているのが現状である。

【0013】ところが、これら脂肪族ポリエステル樹脂であっても結晶性が高かったり、前記のようにウレタン結合を樹脂分子内に導入した場合、微生物による生分解性が通常低下する。このことは、樹脂の非晶部分から生分解が進み、結晶部分は分解し難く、残りやすいことが知られていること、またポリオールとして生分解性に優れたポリカプロラクトンポリオールを用いても、ポリイソシアネートにヘキサメチレンジイソシアネートを用いたカプロラクトン系のポリウレタンの生分解性は、JIS K6950で規定されている活性汚泥中での分解試験で評価すると、殆ど分解が認められないという結果になることから明かである。このような傾向は、比較的低密度のウレタン結合含有樹脂においても認められることから、本来生分解性のあるポリエステル樹脂も高分子量化のために含まれることとなる数重量%程度の少量のウレタン結合の存在により、生分解性が低下する原因になっていることが多い。事実、数平均分子量10,000程度のコハク酸系のポリエステル樹脂の分子末端水酸基をポリイソシアネートを用いて4~5個つないで数平均分子量40,000~50,000に高分子量化したポリエステル樹脂をJIS K6950で規定されている活性汚泥中での分解試験で評価すると、難分解性という評価結果になり、農業用マルチフィルムとして実用的なものではなかった。

【0014】単一の脂肪族ポリエステル樹脂では、それを効率よく分解する菌が存在する環境で生分解性を示すが、より分解性の良好なポリカプロラクトンを配合・混

練することにより、混練した樹脂を分解する菌が環境中に存在する確率が上がることで、更に一旦分解が始まると、表面積が広がり、表面が親水性になり、菌が生育しやすくなる環境ができること等の理由により、単一の樹脂の場合より、分解性が向上している。しかしながら、このような樹脂を使用して真空成形、ブロー成形、インフレーション成形等を行うと、成形中に溶融した樹脂がドロダウンするという問題があった。

【0015】一般的に生分解性樹脂は、結晶性樹脂であるため、その二次加工性が問題となる。そのため化学的に分岐構造を導入した樹脂をブレンドしたり、放射線照射により分岐構造を導入したりする方法がある。しかし分岐樹脂の場合、樹脂の強度が不足したり、放射線照射の場合、ある程度の照射量が必要となる問題がある。一方、押出しなどの加工適性を改善するためタルクなどをブレンドし見掛け上の押出し特性を改善する方法があるが、この場合、ある範囲の加工には有効であるが、本質的に改善しているものでないため薄いものの加工などでは問題解決とはならない。

【0016】また、特開平11-140291号公報には、ポリカプロラクトンに他の脂肪族ポリエステルをブレンドし、生分解性および成形性を改良したポリエステル樹脂が記載されているが、これをフィルムに成形した場合、その引裂き強度は汎用樹脂に比べ極めて低く、農業用マルチフィルムとして引裂強度が必ずしも十分でなかった。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、脱水型脂肪族ポリエステル樹脂（以下、脂肪族ポリエステル樹脂と略することがある。）及び／またはポリラクトンを使用した生分解性、成形性、機械特性に優れた樹脂組成物を成形してなる生分解性に優れた、成形時の機械的強度、機械特性（特に引裂き強度）の改良された生分解性農業用マルチフィルム、及び該生分解性農業用マルチフィルムの製造方法を提供することである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、脱水縮合型の脂肪族ポリエステル樹脂（a）及び／またはポリラクトン（b）と珪藻土（c）からなる組成物を放射線照射処理することにより得られる脂肪族ポリエステル系樹脂組成物が、高温成形時での溶融張力が高く、歪み硬化性が向上し、ブロー成形を始めとする様々な成形に支障なく適用でき、かつ生分解性にも優れること、該樹脂を成形することにより上記課題が解決されるを見だし本発明を完成するに至った。

【0019】すなわち、本発明の第1は、脱水縮合型の脂肪族ポリエステル樹脂（a）及び／またはポリラクトン（b）と珪藻土（c）からなる樹脂組成物であって放射線照射処理がなされた脂肪族ポリエステル系樹脂組成物を成

形してなる生分解性農業用マルチフィルムに関する。本発明の第2は、ポリラクトン (b) が、 ϵ -カプロラクトン、4-メチルカプロラクトン、3, 5, 5-トリメチルカプロラクトン、3, 3, 5-トリメチルカプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、エナントラクトンの単独重合体又はこれらの2種以上のモノマーの共重合体、これらの単独又は共重合体の混合物である前記本発明の第1の生分解性農業用マルチフィルムに関する。本発明の第3は、ポリラクトン (b) が、ポリ ϵ -カプロラクトンである前記本発明の第1の生分解性農業用マルチフィルムに関する。本発明の第4は、放射線処理が、 γ 線又は電子加速器による電子線照射処理であることを特徴とする前記本発明の第1～3のいずれかの生分解性農業用マルチフィルムに関する。本発明の第5は、脱水縮合型の脂肪酸ポリエステル系樹脂 (a) 及び/またはポリラクトン (b) と珪藻土 (c) からなる樹脂組成物を放射線照射処理し、得られた脂肪酸ポリエステル系樹脂組成物を成形することを特徴とする前記本発明の第1～4のいずれかの生分解性農業用マルチフィルムの製造方法に関する。本発明の第6は、脱水縮合型の脂肪酸ポリエステル系樹脂 (a) 及び/またはポリラクトン (b) と珪藻土 (c) からなる樹脂組成物を放射線照射処理し、得られた脂肪酸ポリエステル系樹脂組成物を環状ダイよりチューブ状フィルムに押出すと共に、該チューブ状フィルム内に気体を吹き込み、該気体の圧力によりチューブ状フィルムを膨脹させ、次いでニップロールによって折り畳むことを特徴とする前記本発明の第1～4のいずれかの生分解性農業用マルチフィルムの製造方法に関する。本発明の第7は、脱水縮合型の脂肪酸ポリエステル系樹脂 (a) 及び/またはポリラクトン (b) と珪藻土 (c) からなる樹脂組成物を成形し、得られたフィルムを放射線照射処理することを特徴とする前記本発明の第1～4のいずれかの生分解性農業用マルチフィルムの製造方法に関する。本発明の第8は、脱水縮合型の脂肪酸ポリエステル系樹脂 (a) 及び/またはポリラクトン (b) と珪藻土 (c) からなる樹脂組成物を環状ダイよりチューブ状フィルムに押出すと共に、該チューブ状フィルム内に気体を吹き込み、該気体の圧力によりチューブ状フィルムを膨脹させ、次いでニップロールによって折り畳み、得られたフィルムを放射線照射処理することを特徴とする前記本発明の第1～4のいずれかの生分解性農業用マルチフィルムの製造方法に関する。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明について具体的に説明する。本発明で使用する脱水縮合型の脂肪酸ポリエステル樹脂としては特に限定されるものではないが、合成ポリ乳酸、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート等の生分解性のポリエステル樹脂（このような樹脂としては、昭和高分子株式会社のビオノーレに代

表される低分子量脂肪酸ジカルボン酸と低分子量脂肪酸ジオールより合成されるポリエステル樹脂を例示することができる）、3-ヒドロキシアルカノエートユニット（3-ヒドロキシブチレート、3-ヒドロキシバリレート、3-ヒドロキシカプロレート、3-ヒドロキシヘパタノエート）を含む共重合体ポリエステル {P (3H A) 共重合体}、3-ヒドロキシブチレート (3HB) と3-ヒドロキシバリレート (3HV) ユニットからなる共重合体 {例えば、3HV分率が0から25モル%のP (3HB-co-3-HV) 共重合体：ICI社製、商標名”バイオポール”}、特開平9-235360号、同9-233956号各公報記載の三元共重合体の脂肪酸ポリエステル、特開平7-177826号公報記載の乳酸とヒドロキシカルボン酸共重合体等が挙げられる。中でも、融点が100℃以上で、熱可塑性を有するもの、比較的分解性の高くないものが好ましく、コハク酸と1, 4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、コハク酸とエチレングリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とネオペンチルグリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸と1, 4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とエチレングリコールから得られるポリエステル樹脂等が例示できるが、特に好ましくはコハク酸と1, 4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂である。脂肪酸ポリエステル樹脂の好ましい数平均分子量としては、20, 000以上、更に好ましくは40, 000以上の範囲である。上限は特にないが、実用上50, 000程度のものも使用できる。

【0021】本発明で使用する脂肪酸ポリエステル樹脂はウレタン結合を含むものを使用することができる。ウレタン結合を含む脂肪酸ポリエステル樹脂は、前記脂肪酸ポリエステル樹脂を、好ましくは脂肪酸ジイソシアネート化合物により高分子量化したものである。脂肪酸ジイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル {OCN-(CH₂)₄-CH(NCO)-(COOCH₃)}、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が例示されるが、中でもヘキサメチレンジイソシアネートが好ましい。またウレタン結合を含む脂肪酸ポリエステル樹脂の好ましい数平均分子量としては、20, 000以上、更に好ましくは40, 000以上の範囲である。ウレタン結合を含む脂肪酸ポリエステル樹脂としては、昭和高分子(株)製のビオノーレ#1000、#3000、#6000のシリーズが挙げられる。

【0022】本発明に使用されるポリラクトンは、 ϵ -カプロラクトン、4-メチルカプロラクトン、3, 5, 5-トリメチルカプロラクトン、3, 3, 5-トリメチルカプロラクトンなどの各種メチル化カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、エナントラクトンの単独重合体又はこれらの2種以上のモノマーの共重合体、これらの単独又は共重合体

10

20

30

40

50

の混合物が挙げられる。本発明で使用するポリラク톤は、ラク톤モノマーとラク톤モノマー以外のモノマーと共重合されてもよく、例えば、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸；後述する脂肪族ポリエステルで例示される脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸が挙げら、特に常温で軟化しないものが好ましく、この観点から高分子量であって融点が60℃以上の、安定した性能が得やすいポリε-カプロラク톤が好適である。本発明で使用するポリカプロラク톤は、例えばアルコールなどの活性水素含有化合物を開始剤としε-カプロラク톤を常法の開環重合を行うことにより得られるものである。前記開始剤の官能数は、特に制限はなく、2官能や3官能のものが好ましく使用できる。ポリカプロラク톤の分子量は、低分子量から高分子量まで使用できるが、低分子量のポリカプロラク톤を使用した場合は、樹脂の耐熱性や機械強度の低下が大きくなるので添加量が制限されるが、樹脂組成物の熔融粘度が低下し、成形性が向上する等のメリットが現れる。しかし高分子量のポリカプロラク톤を使用する方が配合率を多くすることができ、耐熱性、機械特性、生分解性をいずれも高くバランスさせることが可能であり、より好ましい。具体的には数平均分子量が10,000~500,000が好ましいが、効率的な橋かけの点で30,000~200,000のものが特に好ましい。上記分子量のポリカプロラク톤はJIS K6726の規定による相対粘度1.15~2.80を有するものであり、特に好ましくは1.50~2.80を有するものである。なお、200,000よりも高い数平均分子量を有するものも問題なく使用可能であるが、このような分子量の非常に高いポリカプロラク톤を得るのは難しく、現実的ではない。また、使用するポリカプロラク톤は、ε-カプロラク톤の単独重合体以外に、前記ポリラクトンや、グリコリド、ラクチドなどのコモノマー構成単位を、例えば20モル%以下含まれる共重合体も使用可能である。ポリカプロラク톤としては、ダイセル化学工業（株）製のPCLH7、PCLH4、PCLH1等が挙げられる。

【0023】脂肪族ポリエステル樹脂とポリラク톤を併用する場合の配合割合は、特に制限はなく、双方の分子量、要求される生分解性、要求される物性により適宜選択できる。

【0024】脂肪族ポリエステル樹脂とポリラク톤を混練する場合は、両者に相溶性の有ることが混練して得られる樹脂組成物の機械特性の面から好ましいが、両者の相溶性が無い場合は、例えば、被混練樹脂成分とポリラク톤成分の共重合体等の相溶化剤、例えば両者の中間の極性を有する樹脂等の添加も好ましく使用できる。

【0025】本発明に用いられる脱水縮合型の脂肪族ポリエステル樹脂(a)及び／またはポリラク톤(b)には、他の生分解性樹脂を混合して用いてもよい。上記他の生分解性樹脂としては、合成及び／又は天然高分子が

使用される。合成高分子としては、ポリアミド、ポリアミドエステル、生分解性セルロースエステル、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、又はこれらの混合物が挙げられる。生分解性セルロースエステルとしては、酢酸セルロース、セルロースブチレート、セルロースプロピオネート等の有機酸エステル；硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロース等の無機酸エステル；セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、硝酸酢酸セルロース等の混成エステルが例示できる。これらのセルロースエステルは、単独で又は二種以上混合して使用できる。これらのセルロースエステルのうち有機酸エステル、特に酢酸セルロースが好ましい。また、ポリペプチドとしては、ポリグルタミン酸等のポリアミノ酸及びポリアミドエステル等が例示できる。ポリアミドエステルとしては、ε-カプロラク톤とε-カプロラクタムより合成される樹脂等が挙げられる。合成高分子としては、例えば脂肪族ポリエステル樹脂を例にすると、GPCによる標準ポリスチレン換算で数平均分子量が20,000以上、200,000以下、好ましくは40,000以上のものが使用できる。

【0026】天然高分子としては、穀粉、セルロース、紙、パルプ、綿、麻、毛、絹、皮革、カラギーナン、キチン・キトサン質、天然直鎖状ポリエステル系樹脂、又はこれらの混合物が挙げられる。上記澱粉としては、生澱粉、加工澱粉及びこれらの混合物が挙げられる。生澱粉としてはトウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、コムギ澱粉、キャッサバ澱粉、サゴ澱粉、タピオカ澱粉、コメ澱粉、マメ澱粉、クズ澱粉、ワラビ澱粉、ハス澱粉、ヒシ澱粉等が挙げられ、加工澱粉としては、物理的変性澱粉(α-澱粉、分別アミロース、湿熱処理澱粉等)、酵素変性澱粉(加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロース等)、化学分解変性澱粉(酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉等)、化学変性澱粉誘導体(エステル化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化澱粉、架橋澱粉等)などが挙げられる。上記の中、エステル化澱粉としては、酢酸エステル化澱粉、コハク酸エステル化澱粉、硝酸エステル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、キサントゲン酸エステル化澱粉、アセト酢酸エステル化澱粉など；エーテル化澱粉としては、アリルエーテル化澱粉、メチルエーテル化澱粉、カルボキシメチルエーテル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、ヒドロキシプロピルエーテル化澱粉など；カチオン化澱粉としては、澱粉と2-ジエチルアミノエチルクロライドの反応物、澱粉と2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの反応物など；架橋澱粉としては、ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピクロルヒドリン架橋澱粉、リン酸架橋澱粉、アクロレイン架橋澱粉などが挙げられる。

【0027】また本発明には珪藻土を用いる。珪藻は褐

色植物門珪藻網の藻類の総称であり、淡水・鹹水・土壤中に広く分布し、種類が多く、細胞膜に珪酸質の殻を持つ単細胞藻類の植物性プランクトンである。珪藻土は、そのプランクトンの遺骸から成る珪質の堆積物で有機物・粘土・火山灰などを含み、海成層・湖成層のいずれからも産出し、主な珪藻土は第3紀以後のものである。形状は珪藻殻の表面には無数の微細な孔があるため表面積が大きく、優れた呼吸性と吸着性を有している。珪藻土は、地球に多量に埋蔵されており、安定的に、低コストで入手できるので、その利用は生分解性プラスチックの問題点である高価格の解消に役立つものである。珪藻土を添加することにより生分解性が更に向上するとともに溶融強度（粘度）が大きくなるので、溶融成形時のドローダウンが防がれ、真空成形、ブロー成形、インフレーション成形等の成形性が向上する。さらに放射線を照射することにより、より溶融強度が大きくなり、得られるフィルムでは引裂強度が向上する。これは放射線により脂肪族ポリエステルと珪藻土中の有機物が橋かけ反応を起こしたものと思われる。本発明に用いる珪藻土はあまり精製しすぎたものは、珪藻土中の有機物の消失を招き、放射線照射時の脱水縮合型の脂肪族ポリエステル樹脂(a)及び／またはポリラクトン(b)と珪藻土との橋かけ反応が生じ難いのでかえって好ましくない。珪藻土の添加量は脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの合計に対して、珪藻土／（脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの合計）の重量比が1～50/99～50、好ましくは3～30/97～70、更に好ましくは5～20/95～80である。珪藻土の量が過大では、樹脂が粉を吹き、種類によっては熱分解が促進され熱分解温度が低下する場合がある。過小では成形加工性の改善効果が十分でなく、成形時にドローダウン、ネッキング、厚みむら、目やに発生が著しい。

【0028】また、本発明においては、本発明に用いられる脱水縮合型の脂肪族ポリエステル樹脂(a)及び／またはポリラクトン(b)に樹脂添加剤を必要により加えてもよい。樹脂添加剤としては可塑剤、熱安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、核剤、光分解剤、生分解促進剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、難燃剤、流滴剤、抗菌剤、防臭剤、充填剤、着色剤、又はこれらの混合物が挙げられる。

【0029】可塑剤としては、脂肪族二塩基酸エステル、フタル酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、脂肪酸エステル、エポキシ系可塑剤、又はこれらの混合物が例示される。具体的には、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DOP)、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ジイソデシル(DIDP)等のフタル酸エステル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(DOA)、アジピン酸ジイソデシル(DIDA)等のアジピン酸エステル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル(DOZ)等のアゼライン酸エステル、アセチルクエ

ン酸トリ2-エチルヘキシル、アセチルクエン酸トリブチル等のヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリプロピレングリコールアジピン酸エステル等のポリエステル系可塑剤が挙げられ、これらは一種または二種以上の混合物で用いてもよい。これら可塑剤の添加量としては、用途によって異なるが、一般には脱水縮合型の脂肪族ポリエステル樹脂(a)及び／またはポリラクトン(b)100重量部に対して、3～30重量部の範囲が好ましく、5～15重量部の範囲がより好ましい。3重量部未満であると、破断伸びや衝撃強度が低くなり、また30重量部を超えると、破断強度や衝撃強度の低下を招く場合がある。

【0030】熱安定剤としては、脂肪族カルボン酸塩がある。脂肪族カルボン酸としては、特に脂肪族ヒドロキシカルボン酸が好ましい。脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、ヒドロキシ酪酸等の天然に存在するものが好ましい。塩としては、ナトリウム、カルシウム、アルミニウム、バリウム、マグネシウム、マンガン、鉄、亜鉛、鉛、銀、銅等の塩が挙げられる。これらは、一種または二種以上の混合物として用いることができる。添加量としては本発明に用いられる脱水縮合型の脂肪族ポリエステル樹脂(a)及び／またはポリラクトン(b)100重量部に対して、0.5～10重量部の範囲である。上記範囲で熱安定剤を用いると、衝撃強度（アイゾット衝撃値）が向上し、破断伸び、破断強度、衝撃強度のばらつきが小さくなる効果がある。

【0031】本発明で用いることのできる滑剤としては、内部滑剤、外部滑剤として一般に用いられるものが使用可能である。たとえば、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂、パラフィン、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール、金属石鹸、変性シリコンまたはこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂等が挙げられる。滑剤を選択する場合には、本発明に用いられる脱水縮合型の脂肪族ポリエステル樹脂

(a)及び／またはポリラクトン(b)の融点に応じて、その融点以下の滑剤を選択する必要がある。例えば、脂肪族ポリエステル樹脂の融点を考慮して、脂肪酸アミドとしては160℃以下の脂肪酸アミドが選ばれる。配合量は、本発明のマルチフィルムの原料となる脱水縮合型の脂肪族ポリエステル樹脂(a)及び／またはポリラクトン(b)100重量部に対し、滑剤を0.05～5重量部を添加する。0.05重量部未満であると効果が充分でなく、5重量部を超えるとロールに巻きつかなくなり、物性も低下する。フィルム用として、環境汚染を防止する観点から、安全性が高く、且つFDA（米国食品医薬品局）に登録されているエチレンビスステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドが好まし

410

【0032】上記光分解促進剤としては、例えば、ベンゾイン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン、4, 4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノンとその誘導体；アセトフェノン、 α , α -ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノンとその誘導体；キノン類；チオキサントン類；フタロシアニンなどの光励起剤、アナターゼ型酸化チタン、エチレン—酸化炭素共重合体、芳香族ケトンと金属塩との増感剤などが例示される。これらの光分解促進剤は、1種又は2種以上併用できる。

【0033】上記生分解促進剤には、例えば、オキソ酸（例えば、グリコール酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの炭素数2〜6程度のオキソ酸）、飽和ジカルボン酸（例えば、修酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸などの炭素数2〜6程度の低級飽和ジカルボン酸など）などの有機酸；これらの有機酸と炭素数1〜4程度のアルコールとの低級アルキルエステルが含まれる。好ましい生分解促進剤には、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの炭素数2〜6程度の有機酸、及び椰子殻活性炭等が含まれる。これらの生分解促進剤は1種又は2種以上併用できる。

【0034】本発明では、脱水縮合型の脂肪酸族ポリエステル樹脂(a)及び／またはポリラクトン(b)と珪藻土(c)からなる樹脂組成物は所定の放射線照射処理がされたものである。本発明で、「脱水縮合型の脂肪酸族ポリエステル樹脂(a)及び／またはポリラクトン(b)と珪藻土(c)からなる樹脂組成物は放射線照射処理がされたものである」とは、脱水縮合型の脂肪酸族ポリエステル樹脂(a)及び／またはポリラクトン(b)と珪藻土(c)を配合した状態で、成形前、成形中、又は成形後に照射されることを意味する。また、形状としてはパウダーであっても、ペレットにした状態でも、成形中の状態でも、製品の状態であってもよい。従って本発明では、予め脱水縮合型の脂肪酸族ポリエステル樹脂(a)及び／またはポリラクトン(b)と珪藻土(c)からなる樹脂組成物単独に所定の放射線照射処理をし、これに、例えば脱水縮合型の脂肪酸族ポリエステル樹脂(a)及び／またはポリラクトン(b)を混合したり、さらに脂肪酸アミド等を添加して得られる樹脂組成物の他、脱水縮合型の脂肪酸族ポリエステル樹脂(a)及び／またはポリラクトン(b)と珪藻土(c)からなる樹脂組成物に脂肪酸アミド等を混合して同様の放射線照射処理をして得られる樹脂組成物、脱水縮合型の脂肪酸族ポリエステル樹脂(a)及び／またはポリラクトン(b)及び脂肪酸アミド等と珪藻土(c)を混合して上記放射線照射処理をして得られる樹脂組成物も含まれる。更に、例えばこの三成分が混合された状態で放射線照射処理がされてなる態様としては、成形用ペレット製造時の組成物(例えばペレット製造のためのストランド等)に照射する態様も、製膜中のフィルムに照射する態様

も、成形品に照射する態様も含まれる。製膜時の成形性の点から成形前がより好適である。また、初めに低線量で照射し、後の段階で高線量で照射する態様も含まれる。これにより、未照射のものよりも熔融粘度が高くなるので、より高温で形状を保持して再度照射することができて、橋かけが高い確率で起こり、耐熱性が向上する。

【0035】本発明に係る放射線照射処理に使用される放射線源としては、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、電子線、紫外線等を使用することができるが、コバルト60からの γ 線、電子線、X線がより好ましく、中でも γ 線、電子加速器の使用による電子線照射処理が高分子材料の橋かけ構造導入には最も便利である。

【0036】照射量は、高分子の橋かけ構造導入の目安になる樹脂組成物のひずみ硬化指数を一つの尺度として決められる。すなわち、樹脂組成物のひずみ硬化指数が0.15~4.0、好ましくは0.35~3.0であり、さらに好ましくは1.1~2.0となるように、粉末またはベレット状の樹脂組成物に放射線照射処理を施せばよい。放射線照射処理により、樹脂組成物のひずみ硬化指数が0.15未満の場合には、フィルム成形性に劣り、フィルムの偏肉を引き起こす結果となる。また、ひずみ硬化指数が4.0を越す場合には、成形品であるフィルムにゲルが発生し易く、流動性も悪いために成形性もかえって低下する結果となる。マルチフィルム用としては放射線照射量は、用いる樹脂の種類、要求される特性により適宜選ばれるが、一般的には5~100kGy、好ましくは10~50kGyである。少なすぎでは橋かけ効果に乏しく、多すぎではゴム状化が進み過ぎ好ましくない。なお、放射線処理時の雰囲気は特に限定されるものではないが、酸素濃度が低いほど橋かけ効率が向上し、照射線量を少なくすることができるので有利である。

【0037】前記生分解性樹脂組成物に前記各種添加剤を加えてなる配合組成物を得る方法としては、従来使用されてきた各種方法が適用でき、特に限定されるものではない。配合組成物は単軸或いは2軸押出機等により140～210℃程度で熔融混練を行い、各種添加剤を含む樹脂組成物の粉末又はペレットを得ることができる。

【0038】このようにして得られた粉末又はペレット状の添加剤含有樹脂組成物は、インフレーション法、T-ダイ法等、従来の各種の成形方法により成形してフィルムに加工することが可能である。さらにフィルムを単層又は紙や不織布と積層して農業用マルチフィルム等に加工することができる。

【0039】以下に、フィルム、特にインフレーション法によるフィルムを製膜する場合の好適例について説明する。まず、ポリラクトンと脱水縮合型の脂肪族ポリエステル樹脂の配合比は、特に限定されない。珪藻土の配合割合は前記した通りである。滑剤としての脂肪酸アミドの配合割合は、ポリラクトンと脂肪族ポリエステル樹

脂の合計100重量部に対し0.2～5重量部が好ましいが、0.3～1.5重量部の範囲がより好ましい。脂肪酸アミドが0.2重量部未満ではインフレーションフィルムのチューブ内のブロッキングとかフィルムとニップロールやガイドロール間のブロッキング防止効果がやや低くなり、一方、5重量部を超えるとフィルムの滑り性が必要以上に高くなり易く、ロール巻きの崩れ問題の他、印刷適性、接着性等も低下傾向を示し始める。更に必要に応じて液状滑剤、微粉末シリカ、澱粉等を添加することができる。液状滑剤の使用目的は、前記樹脂組成物を構成する樹脂成分のポリラクトンや脂肪族ポリエステル樹脂が通常ペレットもしくはビーズ状でインフレーション製膜工程に供給され、これに後記のような嵩比重の極めて小さい微粉末シリカ等を均一に混合しようとする場合と、該ペレットやビーズの表面を可及的ウェットにしておくことが好ましいためである。このような使用目的を有する液状滑剤の添加量は、ポリラクトン及び／または脂肪族ポリエステル樹脂の合計量100重量部に対して、好ましくは0.1～3重量部、より好ましくは0.2～0.7重量部の範囲で添加される。添加量が3重量部を超えると液状滑剤が混合用タンブラーの内面に多量に付着し、べたついて安定な混合が難しくなることがあり、0.1重量部未満ではウェッティング剤としての効果が充分には発揮できないことがある。この傾向は、より好ましい0.2～0.7重量部の範囲外についても見られる。一方、ウェッティング剤としての液状滑剤は融点が70℃以下が好ましく、常温で液状のものがより好ましく使用される。例えば流動パラフィン、パラフィンワックス、ステアリルアルコール、ステアリン酸等の他、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ステアリルステアレート等のステアリン酸エステル類などを挙げることができる。なお、上記液状滑剤中最も好ましい流動パラフィンは経口急性毒性(ラット)LD50が5g/kgであるので非常に安全であり、食品衛生法の食品添加物として認められていて、フィルムの使用後に廃棄された場合の環境汚染防止の点で非常に好都合の材料である。上述のごとく滑剤としては液状滑剤を選択したが、若し固体滑剤を使用する場合は、樹脂組成物を含む全体の系が、該固体滑剤の融点以上である必要があり、該融点以下の低温では使用困難である。室温において液体である流動パラフィンはこの点で好ましい滑剤である。微粉末シリカの使用目的は、インフレーションフィルム及びインフレーション製膜時の前記ブロッキング防止を図ることにある。使用される微粉末シリカは、湿式法でつくられたシリカや、四塩化ケイ素の酸水素塩中での高温加水分解により製造されたシリカ等が充当されるが、特に粒径が50nm以下のものが好ましい。添加方法としては、本発明に係る脂肪族ポリエステル系樹脂組成物に加熱混練される方法が最も好ましく、かなりの高いせん断力が作用し二次凝集粒子がほぐ

され、フィルム間及びフィルムと各ロール間のブロッキングとかべたつきの防止効果を発揮する。なお、微粉末シリカの添加量は、本発明にかかる脂肪族ポリエステル系樹脂組成物100重量部に対して0.1～3重量部の範囲が上記効果の発揮の点で最も好ましい。

【0040】前記樹脂組成物に前記各種添加剤を加えてなる配合組成物を得る方法としては、従来使用されてきた各種方法が適用でき、特に限定されるものではない。例えば、上記の配合組成物の製造方法の一例について説明するに、先ずポリラクトン及び／または脂肪族ポリエステル樹脂と液状滑剤をタンブラーに入れて10～20分攪拌混合し、次いで脂肪酸アミドを添加し、これに珪藻土、微粉末シリカ及び澱粉を加えて、更に20～30分間攪拌混合する。その後、単軸或いは2軸押出機等により140～210℃程度で熔融混練を行い、各種添加剤を含む樹脂組成物の粉末又はペレットを得ることができる。放射線照射処理はこの工程で適宜おこなってもよいことは既に説明した通りである。

【0041】上記特定の放射線照射処理をした脂肪族ポリエステル系樹脂組成物の熔融流動性は、該樹脂組成物が製膜工程に供することができれば特に限定されるものではないが、製膜には、MI(190℃において荷重2160gで測定)が0.3～20g/10minであることが好ましく、特に0.5～3g/10minが適している。次に製膜について説明する。原料樹脂組成物は環状ダイを備えた押出機に供給され、180℃前後の温度で熔融混練されて環状のダイスリットよりチューブ状に押出される。このとき、押出機の押出径は40～65mm程度、長さ/直径の比率(L/D)が26～32、環状ダイの直径が50～150mmのものが採用でき、ダイスリットのギャップは0.5～1.5mmの範囲が好ましい。押出されたチューブ状の未固化インフレーションフィルムはダイを貫通して挿入された気体吹込管より導入された気体の圧力によって、ブロー比(チューブ径/ダイ径)を2以上として、所定の径まで膨張し、次いでニップロールにより折り畳まれて一定速度で引き取られ、管状のフィルムとして、又は引取方向に切開されて広幅フィルムとして巻き取られる。放射線処理工程を経て得られた樹脂組成物は、脱水縮合型の脂肪族ポリエステル樹脂(a)及び／またはポリラクトン(b)と珪藻土(c)の架橋構造に起因するためか、環状ダイより押出される樹脂の温度にかかわらず、安定してフィルムの製造が可能である。本発明によれば、粉末又はペレット状の珪藻土含有樹脂組成物は、放射線照射処理のない従来のポリラクトン又はその組成物に比較して、その架橋構造に基づくと考えられる熔融粘度の向上により、インフレーション製膜法以外の従来の各種の成形方法にも適用できる。

【0042】なお、フィルムへ成形する場合には照射後、脱水縮合型の脂肪族ポリエステル樹脂(a)及び／またはポリラクトン(b)と珪藻土からなる樹脂組成物のM

1が0.3以下（即ち低ゲル分率）になるような橋かけの程度が好ましい。

【0043】本発明に係る樹脂組成物又は各種添加剤含有樹脂組成物は、室温に近い環境温度下では、環状ダイより押出される樹脂の温度にかかわらず、安定してフィルムの製造が可能であるが、外気温が夏場等のようになり高い温度のときは、20℃以下の冷風を気体吹込み管より導入すると、より完全にブロッキングのないフィルムが得られる。

【0044】本発明に掛かる農業用マルチフィルムの厚みは特に限定されるものではないが、ハウス栽培か否かとか栽培対象植物により適宜選択される。通常使用されるもので、厚みとしては10μm～1mmが好適であるが、より好ましくは15～100μmである。フィルムは目的に応じて多層構造であってもよいし、フィルムの片側又は両側の表面にアクリル樹脂をコートしてもよい。これによって耐候性、耐汚染性、耐擦傷性、保温性、保湿性、防曇性、防霧性、流動性等を向上させることができる。アクリル樹脂としてはメチル（メタ）アクリレート、炭素数2～4のアルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、およびこれらの混合物からなるアクリル樹脂が挙げられ、これらはエマルジョンにしてフィルムにコートされる。

【0045】本発明に係る農業用マルチフィルムは、所定期間経過後には所望の強度に低下させ得るので、必要に応じて鋤込みをすることができ、続いて生分解可能環境に置くことができる。

【0046】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。なお、実施例中「%」及び「部」とあるのは、特に断りのない限り重量基準を表す。

【測定及び評価方法】樹脂の物性は下記に示す方法で測定・評価した。

分子量の測定

分子量はTOYOSODA社製（HCL-802A）のGPCによる分子重量測定により行った。

熱的挙動の評価

熱的挙動の評価は、パーキンエルマー社製のDSC-7を用いて昇温速度10 [℃/min] で融点を求めた。また、島津製作所社製のTGA-50を用いて昇温速度10 [℃/min] で熱分解挙動を調べた。

力学的挙動の評価

TOYO BALDWIN社製（TENSILON/UTM-III-500）の引張り試験機を用いた。測定は、フィルム試料を幅5mmに切り出し、所定の時間照射を行い、C. H Speed（5mm/min）で行い、ヤング率、切断強度及び伸びを求めた。

溶融粘度、せん断応力、ずり弾性率の測定

東洋精機製作所社製のCAPIROGRAPH-2による溶融粘度及びせん断応力測定を行った。測定する際の設定温度は15

0℃とした。また、試料温度70℃でのずり弾性率測定も行った。

伸長粘度の測定

試料寸法5mmの直径で300mmの長さのものを、メルテンレオメーター-670（東洋精機製）の試料ホルダーにセットし測定した。測定前に試料は70℃のシリコンオイルバスで10分間完全に緩和し用いた。一軸伸長粘度は70℃で測定した。実際のひずみ速度を計るため、伸長の際の試料径をCCDカメラによってモニターした。設定ひずみ速度は0.001～0.5 s⁻¹であった。

動的弾性率の測定

この測定には、レオメトリック固体測定器Reometrics Solids Analyzer (RSAII) を用いた。試料寸法は5×30mm²で厚さ0.5mmのものをを用いた。測定温度範囲は-150℃～300℃まで、10Hzの周波数で、ひずみ振幅は0.5mmで測定した。

酵素分解試験

試料の酵素分解性には以下の試薬を用いた。

反応混合物 (Reaction mixture) :

0.2M phosphate buffer (pH7.0) : 4.0ml

Lipase AK enzyme (10mg/ml) : 1.0ml

0.1% surfactant (MgCl₂) : 1.0ml

これを1cm³の試料ごとに試験管に入れ、40℃のバス中で振とうしながら所定の時間反応させた後、蒸留水とメタノールで洗浄し、真空乾燥機により一定重量になるまで乾燥した後の重量を測定し、次の式から重量減少率を求め、生分解性の尺度とした。

$$\text{重量減少率 (\%)} = [(W - W_d) / W] \times 100$$

W : 分解前の重量 (g)

W_d : 分解後の重量 (g)

走査電子顕微鏡 (SEM) による表面観察

SEMでは、酵素分解前と分解後の一部の試料について、それらのフィルムを金板の上に載せ、金蒸着させたものを150倍で表面観察を行った。

【0047】試料の調製

試料は、ダイセル化学工業社製のポリカプロラクトン（以下PCLと略す）のプラクセル-H7とブレンド試料として和光純薬工業株式会社製の珪藻土（以下wako珪藻土と記すことがある）及びシグマ社製（以下sigma珪藻土と記すことがある）の珪藻土を用いた。はじめにPCLを24時間減圧乾燥させ、珪藻土と混合させるため小平製作所社製のミキシングロールを用いてロール温度を160℃に設定し20分間練り混ぜを行った。珪藻土の混合割合は重量分率で0%、6%、10%、20%と設定した。混合した試料を池田機械工業社製のホットプレスとコールドプレスを用い、まずホットプレスで160℃6分間予熱し、6分間160気圧で加圧後、コールドプレスで8分間水道水を循環させることにより冷却を行い成形したフィルム状の試料を測定に用いた。

照射方法

10

20

30

40

50

照射は、試料を真空包装機でパッキングし、コバルト60からの γ 線を線量率10 [kGy/hr] で、所定の時間だけ照射を行った。照射後、直ちに試料をオープンで60℃、30分間アニールを行った。

【0048】 [参考比較例1] PCLとPCL/珪藻土(wako)ブレンド物の配合率を変えて熱的挙動を評価した。また、PCLとPCL/珪藻土(sigma)ブレンド物の珪藻土の配合率を変えて熱的挙動を評価した。それぞれの1st run *

表1

First run(wako)

Sample	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
0% (PCL)	54.88	72.51
5%	54.80	64.90
10%	53.81	69.48
20%	54.40	63.09

Second run(wako)

Sample	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
0% (PCL)	49.55	55.61
5%	48.45	50.61
10%	49.42	50.36
20%	48.45	45.81

First run(sigma)

Sample	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
0% (PCL)	54.88	72.51
5%	55.36	73.84
10%	54.95	68.84
20%	55.60	64.19

Second run(sigma)

Sample	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
0% (PCL)	49.55	55.61
5%	49.29	53.90
10%	49.49	50.03
20%	48.88	48.35

【0050】 表1において珪藻土の配合率を変えても融点のピーク温度はほとんど変化しなかった。また2nd runでは珪藻土がブレンドされることにより若干融点が低下するようになる。1st runより2nd runでより結晶の不完全性が表れた結果であると思われる。

【0051】 図1に珪藻土(wako)におけるTGA曲線を示す。縦軸は重量(Weight)、横軸は温度(Temperature)である。図2に珪藻土(sigma)におけるTGA曲線を示す。図3にPCLとPCL/珪藻土(wako)ブレンド物の珪藻土の配合率を変えたTGA曲線を示す。図4にPCLとPCL/珪

* (第1回目の測定)のDSC曲線及び2nd run (第2回目の測定)のDSC曲線から融解温度のピークを求めた。各試料の1st runと2nd runの融解温度のピークと珪藻土の配合率の関係を表1に示した。表中の0% (PCL)とは、珪藻土が0%、すなわちPCLのみの場合である。

【0049】

【表1】

藻土(sigma)ブレンド物の珪藻土の配合率を変えたTGA曲線を示す。

【0052】 図1において、室温以上から温度が増加するに従って重量が96%付近まで減少している。このうち400℃付近に大きな減少が見られた。これは珪藻土中の有機物が熱分解を起こしガス化することによる重量減少と思われる。一方、図2においては、重量減少は見られなかった。図3において、珪藻土の配合率が増加するに従って熱分解を起こし始める温度が低下する傾向が見られた。これはゼオライトや金属塩などの無機物をブレ

ンドさせることにより熱分解を促進させる働きがあるのと同様に珪藻土(wako)も分解促進性のある珪藻土であることがわかった。また、測定終了温度の480℃では残存量は珪藻土の配合率に比例していることがわかった。そしてPCLは480℃では完全分解していることがわかった。図4において、配合率を変えても分解曲線に変化は見られなかった。この結果から珪藻土(sigma)は分解促進性を持たず耐熱性の低下には影響を与えていないことが分かった。以上のことから、PCL/珪藻土ブレンド物のブレンド効果について以下のことが明らかとなった。1. DSCよりPCLに珪藻土(wako)及び珪藻土(sigma)をブレンドしても融点にほとんど変化を与えない。2. TGAよりPCL/珪藻土(wako)ブレンド物は配合率が増加するに従って熱分解が促進され分解温度はより低下する。3. TGAよりPCL/珪藻土(sigma)ブレンド物は分解温度に影響を与えない。

【0053】【参考実施例1】PCL/珪藻土ブレンド物において珪藻土の配合率を変え、さらに各試料に対してγ線照射量を変えることにより各物性への影響を調べた。*

表2

First run (wako)

試料	Dose (kGy)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
0%(PCL)	0	54.88	72.51
	30	53.54	76.49
	160	53.41	80.54
5%	0	54.80	64.90
	30	54.52	74.32
	160	57.32	75.79
10%	0	53.81	69.48
	30	53.52	70.49
	160	52.95	68.83
20%	0	54.40	63.09
	30	53.90	63.39
	160	52.09	62.88

Second run (wako)

試料	Dose (kGy)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
0%(PCL)	0	49.55	55.61
	30	50.40	58.37
	160	50.82	62.60
5%	0	48.45	50.61
	30	50.40	55.08
	160	49.08	58.57
10%	0	49.42	50.36
	30	49.90	52.31
	160	49.41	54.45
20%	0	48.45	45.31
	30	49.87	46.48
	160	48.62	50.37

* (分子量挙動の評価) 分子量挙動を評価し、図5にGPCによる照射PCLの分子量(M_n)と照射量(Dose)の関係を示した。

【0054】この結果から照射量が増加するとともに分子量は低下している。これは照射されることによりPCLの主鎖の切断が起こり、分子量は低下したものと思われる。

(熱挙動の評価) PCL及びPCLに珪藻土(wako)を6%、10%、20%ブレンドさせた試料及びPCLに珪藻土(sigma)を6%、10%、20%ブレンドさせた試料にγ線を照射し、熱挙動を評価した。それぞれの1st runのDSC曲線及び2nd runのDSC曲線から融解温度のピークを求めた。各試料の1st runと2nd runの融解温度及び融解エンタルピーと珪藻土の配合率及び照射線量の関係を珪藻土(wako)及び珪藻土(sigma)についてそれぞれ表2及び表3に示した。

【0055】

【表2】

表 3

First run (sigma)

試料	Dose (kGy)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
5%	0	55.36	78.84
	30	54.26	75.12
	160	52.95	75.29
10%	0	54.95	68.84
	30	55.70	64.37
	160	52.07	70.27
20%	0	55.60	64.19
	30	53.76	61.85
	160	52.39	63.08

Second run (sigma)

試料	Dose (kGy)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
5%	0	49.29	53.90
	30	49.36	56.78
	160	49.62	59.01
10%	0	49.49	50.08
	30	51.10	53.82
	160	48.72	56.77
20%	0	48.88	48.35
	30	50.30	47.59
	160	48.72	51.67

【0057】表2及び表3から明らかなように、PCLの融解温度は1st runにおいてはほとんど変化しなかった。2nd runにおいてはピーク温度は下がる傾向を示した。これは1st runで試料を融解させるときに結晶領域と非晶領域との境界面で障害が起こり2nd runにおいて、より結晶の不完全性が表れた結果であると思われる。PCL/珪藻土(wako)ブレンド物については1st run及び2nd runにおいて珪藻土の配合率を変えても融解温度には影響を与えず、照射による影響はほとんど見られなかった。PCL/珪藻土(sigma)ブレンド物についてはPCL/珪藻土(wako)ブレンド物と同様に、珪藻土の配合率を変えても融解温度には影響を与えず、照射による影響はほとんど見られなかった。

【0058】PCL/珪藻土(wako)ブレンド物について照射量がそれぞれ、0kGy、30kGy、50kGy、100kGy、160kGyでの珪藻土の各配合率に関するTGA曲線を図6～図10に示した。

【0059】図6の未照射試料では珪藻土の配合率が増加するに従ってTGA曲線は低温側へシフトするが、照射量が増えるに従ってTGA曲線は高温側にシフトしていることが分かる。しかし、PCL/珪藻土(wako)ブレンド物のTGA曲線は照射量にほとんど影響されなかった。

【0060】PCL/珪藻土(sigma)ブレンド物について照射量がそれぞれ、0kGy、30kGy、50kGy、100kGy、160kGyでの珪藻土の各配合率に関するTGA曲線を図11～図

15に示した。

【0061】この結果からどの照射量においてもTGA曲線はあまり変化が見られず、PCL/珪藻土(sigma)ブレンド物については照射による影響はほとんどないことが分かった。

【0062】(力学的挙動の評価)照射PCLの応力(Stress)と伸度(Strain)の関係を図16に示す。この図より伸度80%あたりからネッキングを起こし、0kGy照射のPCLは伸度900%あたりまで伸びて切断した。そして照射量の増加に伴って伸度は低下し、ヤング率は増加した。

【0063】PCL及びPCL/珪藻土(wako)ブレンド物の各配合率に関するヤング率(Young's modulus)と照射量(Dose)の関係を図17に示す。珪藻土の配合率が増加するに従ってヤング率は増加し、照射量が多い試料はヤング率がさらに増加している。これはPCL同士の架橋の他にPCLと珪藻土の架橋の効果も加わることによって分子間のすべりが制限されたものであると思われる。

【0064】PCL及びPCL/珪藻土(sigma)ブレンド物の各配合率に関するヤング率と照射量の関係を図18に示す。この図は、図17と同様に珪藻土の配合率が多いほどヤング率は増加しているが、全体的には図17ほどヤング率は大きくない。

【0065】図19にPCLと各配合率が20%のPCL/珪藻土(wako, sigma)ブレンド物の切断強度(Tensile Str

30

40

50

ength) と照射量 (Dose) の関係を示す。PCLは照射量の増加に伴って切断強度が減少していることがわかる。これは放射線分解が切断強度の低下を引き起こしているものであると思われる。また、PCL/珪藻土 (sigma) ブレンド物において切断強度は照射量に影響されなかった。そして、PCL/珪藻土 (wako) ブレンド物において照射量の多いものは切断強度がやや増加している。これは珪藻土とPCLの架橋が影響していると考えられる。

【0066】図20にPCLと各配合率が20%のPCL/珪藻土 (wako, sigma) ブレンド物の破断伸度 (Elongation at break) と照射量 (dose) の関係を示す。PCLは50kGyあたりから破断伸度が減少しているが、結晶表面の分子鎖の切断がこのあたりから始まっておりPCL/珪藻土 (sigma) ブレンド物も50kGyあたりから破断伸度が減少している。特にPCL/珪藻土 (wako) ブレンド物では破断伸度は急激に減少した。

【0067】以上の結果から以下のことが明らかである。

1. PCLは照射を受けることにより、主鎖の切断が起こり分子量は低下し、照射量の増加に伴って分子量は低下する。
2. 試料の融解温度はどの珪藻土の配合率を変えても変化せず、また、照射による影響はほとんど見られなかった。
3. PCL/珪藻土 (wako) ブレンド物は配合率の増加に伴い熱分解温度は低くなるが、照射をすることにより耐熱性は上がる。またPCL/珪藻土 (sigma) ブレンド物は珪藻土の配合率や照射に関係なく熱分解温度は変化しない。
4. PCLは照射を受けることによりヤング率は増加し、切断強度及び破断伸度は低下した。また珪藻土の配合率が増加することによりさらにヤング率は増加し、切断強度及び破断伸度は低下した。特にPCL/珪藻土 (wako) は照射によって著しくヤング率の増加や切断強度及び破断伸度の低下を示すようになった。

【0068】【参考実施例2】PCL及びPCL/珪藻土 (wako) とPCL/珪藻土 (sigma) ブレンド物において γ 線を照射することによる加工性の改善効果を検討することを目的として、珪藻土の配合率を変えてPCLとの相互作用を調べ、 γ 線照射による溶融粘度挙動と珪藻土の配合率による溶融粘度挙動を検討した。また、動的弾性率及び、溶融粘度などを測定し成形性の改善効果を評価した。

【0069】(溶融粘度挙動の評価1) 図21はPCLの各せん断速度 (Shear rate) に対する溶融粘度 (Viscosity) とせん断応力 (Shearing stress) の関係を各照射量に関してプロットしたものである。

【0070】この結果からPCLは低いせん断速度領域において照射量が増加するに従い溶融粘度は増加する傾向が見られた。これはPCLが照射されることによって架橋が起こることにより溶融粘度が増加したものであると思われ

る。PCLは常温で照射される際、50kGyまでの照射量では架橋反応よりも分解反応の方が優先されることが報告されていることから、30kGyと60kGyでの溶融粘度の増加は架橋によるものではなく、高分子鎖の分岐によって絡み合いが生じた結果、溶融粘度に増加をもたらしたものと考えられる。

【0071】図22は照射量0kGyでの各せん断速度に対する溶融粘度とせん断応力の関係をPCL/珪藻土 (wako) ブレンド物の珪藻土配合率に関してプロットしたものである。この結果、未照射においては溶融粘度及びせん断応力は差が見られなかった。

【0072】図23は照射量30kGyでの各せん断速度に対する溶融粘度とせん断応力の関係をPCL/珪藻土 (wako) の珪藻土の配合率に関してプロットしたものである。この結果、溶融粘度及びせん断応力はPCLよりもやや増加する傾向が見られ、配合率の増加に従って溶融粘度及びせん断応力は増加している。

【0073】図24は照射量50kGyでの各せん断速度に対する溶融粘度とせん断応力の関係をwako珪藻土の配合率に関してプロットしたものである。この結果、配合率10%と20%の試料において、低いせん断速度領域において溶融粘度及びせん断応力に増加傾向が見られた。

【0074】図25は照射量100kGyでの各せん断速度に対する溶融粘度とせん断応力の関係をPCL/珪藻土 (wako) の珪藻土の配合率に関してプロットしたものである。この結果、珪藻土を混ぜたすべての試料において低いせん断速度領域において溶融粘度及びせん断応力に増加傾向が見られ、また珪藻土の配合率が増えるに従ってさらに粘度及びせん断応力は増加する傾向が見られた。

【0075】図26は照射量160kGyでの各せん断速度に対する溶融粘度とせん断応力の関係をPCL/珪藻土 (wako) の珪藻土の配合率に関してプロットしたものである。この結果も同様にせん断速度の低下に従って、溶融粘度及びせん断応力は図25よりもさらに増加し、配合率の増加とともに溶融粘度及びせん断応力は増加していることが分かった。

【0076】図22から図26の結果より未照射のブレンド試料とPCLにおいてほとんど差は見られないが、30kGy以降、照射量が増加するに従って溶融粘度及びせん断応力はPCL単独に比べ増加しており、珪藻土の配合率の増加にともなってさらに溶融粘度及びせん断応力は増加する傾向が分かった。これは、PCLと珪藻土の有機物部分が照射によって架橋が起こった結果、溶融粘度及びせん断応力は増加し、また、配合率の増加によってPCLと珪藻土が架橋する部分が増えたため、さらに溶融粘度及びせん断応力は増加したものであると考えられる。

【0077】図27から図31は各照射量が、0kGy、30kGy、50kGy、100kGy、160kGyにおける各せん断速度に対する溶融粘度とせん断応力の関係をPCL/珪藻土 (sigma) の珪藻土の配合率に関してプロットしたものであ

る。照射すると無照射に比べ特に低いせん断速度において熔融粘度及びせん断応力は増加している。照射量が0kGy、30kGy、50kGy、100kGyにおいて珪藻土を配合しても熔融粘度及びせん断応力の増加に殆ど影響はなく、照射量160kGyにおいて、配合率20%の試料に関してわずかながら熔融粘度及びせん断応力に増加が見られる程度であった。これは図15のPCL/珪藻土(sigma)のTGA測定結果で有機物が含まれていない可能性からPCLと珪藻土(sigma)の架橋反応が起こらず、その結果珪藻土(sigma)のブレンドは熔融粘度及びせん断応力の増加に対し影響が少なくと思われる。

【0078】(熔融粘度挙動の評価2) 図32はPCLとPCL/珪藻土(wako及びsigma)ブレンド物の配合率20%の試料についての他の測定による熔融粘度測定(縦軸)の結果である。横軸は角速度である。この結果から低い角速度領域ではPCLは照射量の増加に伴って熔融粘度は増加しており、PCL/珪藻土(sigma)ブレンド物はPCL単独と同様な挙動を示している。PCL/珪藻土(wako)ブレンド物は低い照射量から熔融粘度は著しく増加しており、図22～図26の結果と同様な傾向を示した。また、未照射の試料はどの珪藻土をブレンドしても熔融粘度の増加には影響していない。

【0079】(ずり弾性率の評価) 図33にPCL単独、PCL/珪藻土(wako)20%ブレンド物、PCL/珪藻土(sigma)20%ブレンド物を試料として測定温度150℃、各照射量に関して単位時間あたりの角速度(横軸)に対するずり弾性率(縦軸)の測定結果を示す。この結果よりPCL単独において、低角速度領域において照射量が増加するに従って、ずり弾性率は増加する。また、角速度が増加するに従い、ずり弾性率は増加する。PCL/珪藻土(sigma)20%ブレンド物のずり弾性率はPCL単独と同様な傾向を示した。しかし、PCL/珪藻土(wako)ブレンド物では照射をすることによって、ずり弾性率はPCL単独以上に増加した。これはPCL同士の架橋形成の他にPCLと珪藻土の有機物部分の架橋により、ずり弾性率がさらに増加したと思われる。

【0080】(伸長粘度の評価) PCLに20%珪藻土をブレンドした場合の照射線量が0、30、50kGyの試料の伸長粘度(縦軸)の測定結果をそれぞれ図34～図36に示す。横軸はひずみ速度の逆数の対数値である。図34のPCL単独で未照射のものはひずみ速度 0.09 s^{-1} のものが $0.01\sim 0.15\text{ MPa}$ までの η_E を示し、 $0.02\sim 0.006\text{ s}^{-1}$ のものでも $0.2\sim 0.3\text{ MPa}$ までしか増加しない。また、20%珪藻土ブレンドの試料でも粘度が最大でも 0.5 MPa 程度しか増加せず、PCLとほとんど同じ挙動を示した。これに対し、PCLを30及び50kGy照射したものは、最高 1 MPa まで η_E が増加し、分子間架橋が導入された効果が見られる。さらに、20%珪藻土(wako)ブレンドPCLは $10\sim 50\text{ MPa}$ もの η_E の増加を示し、試料は切断直前に極端な粘度増加とすべりを示すようになる。一方、20%珪藻土(si

gma)は未ブレンドPCLと非常に類似した曲線を示し、PCLと珪藻土間に照射による架橋形成がほとんどないことを示している。

【0081】(動的弾性率の評価(温度分散)) 図37はPCLの各照射量についての動的弾性率の測定結果である。架橋が始まる50kGyから破断温度が高温側にシフトしはじめ、160kGyではさらに高温側にシフトし200℃付近で破断している。図38はPCL/珪藻土(sigma)ブレンド物の珪藻土の配合率20%試料についての動的弾性率の測定結果で、この結果より50kGyでは破断温度がやや高温側にシフトしているがPCLとほぼ同様の傾向を示している。図39はPCL/珪藻土(wako)ブレンド物の珪藻土の配合率20%試料をについての動的弾性率の測定結果で、30kGyから破断温度が急激に高温側にシフトしていることが分かる。これは珪藻土(wako)とPCLの架橋による影響であると考えられる。

【0082】以上のことから γ 線照射したPCL及び、PCL/珪藻土(wako)、PCL/珪藻土(sigma)ブレンド物に対し、その熔融特性から以下のことが分かった。

1. PCL/珪藻土(wako、sigma)ブレンド物において未照射時は珪藻土(wako、sigma)をブレンドしてもPCLと比べ熔融粘度及び、せん断応力は増加しない。
2. PCLは照射量が増加するに従って熔融粘度及び、せん断応力は増加する。
3. PCL/珪藻土(sigma)ブレンド物において、低照射量ではPCL以上に熔融粘度及びせん断応力は増加し、さらに配合率が増えるに従って増加するが、高照射量では熔融粘度及びせん断応力はPCLと同様の挙動を示し、珪藻土ブレンドの照射効果はほとんどない。
4. PCL/珪藻土(wako)ブレンド物において照射量が増加するに従い同じ照射量のPCL以上に熔融粘度及びせん断応力は増加し、さらに配合率が増えるに従って増加する。
5. ずり弾性率は照射量の増加に伴い増加する、また、PCL/珪藻土(wako)ブレンド物は照射すると、PCL、PCL/珪藻土(sigma)以上にずり弾性率が著しく増加する。
6. 伸長粘度において照射試料は切断直前に粘度増加とすべりを示し、特に、PCL/珪藻土(wako)ブレンド物は照射されると切断直前に極端な粘度増加とすべりを示す。
7. 動的粘弾性においてPCLは50kGyから破断温度が高温側にシフトし始め、160kGyで200℃付近までシフトする。また、PCL/珪藻土(sigma)ブレンド物はPCL単独と同様な傾向を示した。PCL/珪藻土(wako)ブレンド物は30kGyから破断温度が200℃付近に達する。

【0083】[実施例1] 微生物分解性を有するPCL、及びPCL/珪藻土(wako)とPCL/珪藻土(sigma)ブレンド物について、生分解性の制御性を明らかにするために、 γ 線照射による放射線挙動を調べた。また、酵素分解による試料の経時変化をSEMにより分解過程を調べた。

(酵素分解試験の評価) 図40は40℃におけるPCLフィルム(フィルムは種々の照射量で照射されたPCLから得たものである。)の各照射量に関する重量減少(Weight loss)の測定結果である。横軸は酵素分解反応時間(Reaction Time)である。この結果から照射量30kGy、50kGyの試料では分解が未照射のものに比べて比較的早く分解することがわかり、100kGy、160kGyの試料では未照射に比べ分解は遅く160kGyでは重量減少は10%程度にとどまった。酵素分解は試料中の非晶部分から分解されることから、30kGy、50kGyの試料では分解反応が優先される結果、非晶部分が増えたため分解しやすくなったと思われる。また、100kGy、160kGyの試料などでは架橋反応によって分解性が著しく低下したものと思われる。図41は未照射でのPCL/珪藻土(wako)ブレンド物の配合率に関する40℃における酵素分解による重量減少の測定結果である。この結果から珪藻土の配合率が増加するに従って分解性が促進されることがわかる。これは分解中に珪藻土が抜け落ちたため表面積が増えた結果、分解が促進されたためであると思われる。また図42の未照射でのPCL/珪藻土(sigma)ブレンド物の配合率に関する40℃における酵素分解による重量減少の測定結果も同様に珪藻土の配合率が増加するに従って分解が促進されている。図43は照射量160kGyでのPCLおよびPCL/珪藻土(wako)ブレンド物のフィルムの40℃における酵素分解による重量減少の配合率に対する測定結果である。フィルムは160kGyで照射されたPCLおよびPCL/珪藻土から調製した。この結果から図41と同様に珪藻土の配合率が増加するに従って分解が促進されているが、全体的に重量減少は低下した。これも非晶部分での架橋反応によって分解性が著しく低下していることが分かった。また図44の照射量160kGyでのPCL/珪藻土(sigma)ブレンド物のフィルムの配合率に関する40℃における酵素分解による重量減少の測定結果も同様に全体的に分解性は著しく低下している。フィルムは160kGyで照射されたPCLおよびPCL/珪藻土から調製した。図45はPCL/珪藻土(wako)ブレンド物のフィルムの珪藻土の配合率20%での各照射量に関する40℃における酵素分解による重量減少の測定結果である。フィルムは種々の照射量で照射されたPCL/珪藻土ブレンドサンプルから調製した。この結果から0kGy、30kGy、50kGyまでの照射量に関してはほぼ同じように分解した。また100kGy、160kGyの試料に関しては架橋の影響で分解が著しく低下した。図46は、同様にPCL/珪藻土(sigma)ブレンド物の珪藻土の配合率20%での各照射量に関する重量減少の測定結果である。この結果も同様に100kGy、160kGyの照射試料に関しては未照射よりも分解が低下していることがわかる。

【0084】[実施例2]

(SEMによる表面観察の評価) 図47はPCLの未照射と160kGy照射された試料(フィルム)の分解前と分解後12時

間後、24時間後のSEM(走査型電子顕微鏡)による画像である。この画像から未照射の試料よりも160kGyの試料の方が侵食されている孔の大きさが小さいことがわかる。これはPCLの架橋により分解しづらくなったためと思われる。図48は珪藻土配合率5%でのPCL/珪藻土(wako)ブレンド物フィルムのSEM画像である。図47に比べ侵食されている孔の大きさが大きくなっていることが分かる。これは珪藻土周辺のPCLが分解され珪藻土が抜け落ちたため表面積が拡大された結果、分解が早くなり孔の大きさが広がっていると考えられる。また、160kGyの試料も架橋の影響により孔の大きさが小さくなっている。図49は同様にPCL/珪藻土(wako)ブレンド物フィルムの配合率20%でのSEM画像である。図47に比べさらに侵食されていることが分かる。図50は同じくPCL/珪藻土(sigma)ブレンド物フィルムの配合率5%でのSEMによる画像である。図51は同じくPCL/珪藻土(sigma)ブレンド物フィルムの配合率20%でのSEMによる画像である。図50と図51もPCL/珪藻土(wako)ブレンド物と同様な分解過程を経ていることが分かる。やはり照射の影響により未照射試料よりも侵食の孔の大きさが小さくなっており、配合率の多い方が侵食の孔が大きいことがわかる。

【0085】 γ 線照射したPCL、及びPCL/珪藻土(wako)、PCL/珪藻土(sigma)ブレンド物に対する分解挙動及びSEMによる分解過程の経時変化を観察することにより以下のことがわかった。

1. PCLは照射量30kGy、50kGyでは分解が促進されるが100kGy、160kGyの照射量では分解は著しく低下する。
2. PCL/珪藻土(wako, sigma)のブレンド物においても同様に100kGy、160kGyの照射量では分解は著しく低下する。
3. PCL/珪藻土(wako, sigma)のブレンド物において珪藻土の配合率が増加するに従い分解は早くなる。
4. SEMから、どの試料も分解過程は類似しているが、照射された試料は架橋の影響により分解しにくくなる。

【0086】次に、農業用マルチフィルムを製造し、評価した。使用原料は以下のものであり、樹脂原料は事前に乾燥(60℃×10時間以上)したものをを用いた。

PCL H7: ポリカプロラクトン(ダイセル化学工業(株)製)数平均分子量約70,000
 #1903: ビオノーレ(Bionolle) #1903(昭和高分子(株)製)ポリブチレンサクシネート、数平均分子量70,000

【0087】[コンパウンド化及びペレットの製造] 上記原料を表4に示す比率(重量部)でタンブラーを用いてブレンドした後、コバルト60からの γ 線を線量率10[kGy/hr]で、所定の時間だけ照射を行った。照射後60℃、30分間アニールを行った。表4に示す比率で各種添加剤をブレンドし、二軸押出機で下記押出条件でコンパウンド化し、ペレットを製造した。

<押出条件>

C1 (ホッパー下) : 100℃、C2 : 180℃、C3 : 200℃、C4 : 200℃、C5 : 200℃、C6 : 210℃、C7 : 210℃、AD (ダイ手前) : 210℃、D (ダイ) : 200℃

Cの1～7の番号は、C1のホッパー下から、ダイ方向へ向かって大きくなる。なお、フィルム化工程の番号付けも同様である。ホッパーから供給された樹脂は、C1 (ホッパー下) からD (ダイ) へ押し出された後、ペレタイザーによりカットされる。

【0088】[フィルム化]上記ペレットを用いてフィルム化を行なった。フィルム化方法に関しては特に限定されるものではなく、インフレーション成形法あるいはTダイ押出成形法が使用できるが、今回はインフレーション成形法を用いてフィルム化した。成形条件は以下の通りである。

<インフレーション成形条件>

C1 (ホッパー下) : 100℃、C2 : 180℃、C3 : 200℃、C4 : 200℃、C5 : 210℃、C6 : 210℃、AD (ダイ手前) : 210℃、D (ダイ) 1 : 210℃、D (ダイ) 2 : 210℃

ホッパーから供給されたペレットは、C1 (ホッパー下) からD (ダイ) へ押し出され、D (ダイ) では上方向へ押し出され、空気圧により円筒状に膨張され、フィルムとなる。

フィルム引取速度 : 17.0～20.0m/min

リップ幅 : 1.0mm

フィルム幅 : 1350mm

フィルム厚み : 20μm

【0089】[実施例3～5及び比較例1～5]この様にして得られたフィルムを農業用マルチフィルムとした。上記各種ペレット及びフィルムを使用して、以下に示す各種評価を行い、その結果を表4に示した。

【0090】手裂き性評価

現在汎用フィルムとして広く使用されているポリエチレンフィルム (インフレーション成形) に切り込みを入れたものを、手で裂いた時の感覚を評価した。この時の判断基準としては手で裂いた時の手に伝わる抵抗や、裂け方 (直線性の有無)、裂け面の波打ちなど、単なる強度以外に全体的な引裂性を官能的に評価した。官能評価の評価基準は次の通りである。

◎ : 裂け面が波打ち、また斜めに裂け、引裂抵抗大のもの。

○ : 裂け面が直線的で、波打ちも少ないが、引裂抵抗大のもの。

× : 裂け面が直線的で、引裂抵抗小のもの。

×× : ×より引裂抵抗小で、裂けが伝播しやすいもの。

【0091】引裂強度

サンプル : 上記で得られた各フィルムを幅50mm、長さ (MD方向) 100mmにカットし、幅の一端に、真中から長さ方向に30mmの切込みを入れたものを用いた。サンプルは、23℃×50%RHの恒温恒湿機にて24時間調湿して、測定に供した。

<引裂強度測定条件>

10 サンプル長さ (チャック間の距離) : 50mm

使用機器 : OLIENTEC社製、商品名RTA-500

ロードセル : 5kgf, 20%

クロスヘッドスピード : 500mm/分

試験回数 : n=3とし、結果をその平均値で示した。

官能評価の評価基準は次の通りである。

◎ : 引裂強度強く、斜めに裂け、裂け面が波打つもの。

○ : 引裂強度強く、裂け面が直線的で、裂け面が波打つもの。

20 × : 引裂強度弱く、裂け面が直線的のもの。

×× : 引裂強度非常に弱く、裂け面が直線的で、裂け面の波打が殆ど無いもの。

【0092】成形加工性評価

上記で得られた各コンパウンドのペレットを、一軸押出機を用いて3mmφのストランドに成形し、適当な長さに切断したものをサンプルとして一軸伸長粘度を測定した。この時、各サンプルに歪み硬化性があるかどうか、またその歪み硬化性の度合いで成形加工性を官能評価した。

30 ◎ : 歪み硬化性が非常に大きく、インフレーション成形が可能なもの。

○ : 歪み硬化性があり、その度合いは大きくないが、インフレーション成形が可能なもの。

× : 歪み硬化性を示さず、インフレーション成形が不可能なもの。

【0093】生分解性

活性汚泥を用いた簡易分解度試験 (JIS K-6950) に従って生分解性評価を行なった。姫路市標準活性汚泥を使用し、試験期間28日後の生分解性 (重量%) を測定した。また、上記で得られた生分解性の数値が60%以下のものを×、60%以上のものを○、80%以上のものを◎と表示した。

【0094】

【表4】

表 4

項目		実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
A:PCLH7	重量部	80	80	—	100	100	80	—	—
B:# 1903	重量部	—	—	80	—	—	—	100	100
珪藻土 (Wako)	重量部	20	—	20	—	—	20	—	—
珪藻土 (Sigma)	重量部	—	20	—	—	—	—	—	—
γ線照 射量	kGy	30	30	30	—	30	—	—	30
手裂感	◎,○,×	◎	○	◎	×	×	×	×	×
引裂強度 (MD 方向)	g/20 μm ◎,○,×	130	70	130	20	30	40	30	40
成形加工 性	歪硬化性 ◎,○,×	◎	○	◎	×	○	×	×	◎
生分解性	% ◎,○,×	◎	◎	◎	○	○	○	○	○

【0095】まず、比較例1～5は珪藻土及び／又はγ線照射がない場合である。比較例1は生分解性はあるが、耐引裂性がなく、比較例2も高い加工性を示すが耐引裂性がない。比較例3、比較例4、比較例5についても耐引裂性がない。実施例3と比較例3との比較から、珪藻土と共に放射線照射することにより、引裂き強度は明らかに向上していることが判る。また実際に手で裂いた場合の官能評価でもその破断面に波打ちが見られ明らかに変化が生じていることが確認できた。また珪藻土にwako品を用いた実施例3、5の場合、その引裂き強度は何も添加していない比較例1、2又は4、5と比べて飛躍的に向上している。また手裂き感でも実施例3は、比較例1、2に比べ樹脂自体の引裂き時の抵抗や破断面の波打ちなど明らかに向上していることが確認できる。同様のことは、比較例4、5に対する実施例5でも言える。以上のことから本発明により、成形性、生分解性を保持した上で、実用的な性能を有する分解性農業用マルチフィルムが提供できることが確認できた。

【0096】

【発明の効果】以上のように、本発明で提供される脂肪族ポリエステル系樹脂組成物は脱水縮合型の脂肪族ポリエステル樹脂(a)及び／またはポリラクトン(b)と珪藻土(c)からなる組成物を放射線照射処理することにより、高温成形時での溶融張力が高く、歪み硬化性が向上

し、ブロー成形を始めとする様々な成形に支障なく適用でき、かつ生分解性にも優れるという特徴を有するので、該樹脂組成物を成形して得られる本発明に係る分解性農業用マルチフィルムは、既存の生分解性樹脂を用いた農業用マルチフィルムに比べて、成形が容易でありかつ生分解性も劣るものではない。これに加えて物理的強度(特に引裂き強度)が飛躍的に向上しているためマルチフィルム本来の性能を十分に発揮できる。しかも希望する所定の期間経過頃には鋤込み易い強度に容易に低下させることができ、土壌中への埋設後は必要十分な速さで生分解することがわかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】珪藻土(wako)におけるTGA曲線を示す。

【図2】珪藻土(sigma)におけるTGA曲線を示す。

【図3】PCLとPCL/珪藻土(wako)ブレンド物の珪藻土の配合率を変えたTGA曲線を示す。

【図4】PCLとPCL/珪藻土(sigma)ブレンド物の珪藻土の配合率を変えたTGA曲線を示す。

【図5】GPCによる照射PCLの分子量と照射量の関係を示す。

【図6】PCL/珪藻土(wako)ブレンド物について、珪藻土の各配合率に関するTGA曲線を示す。

【図7】PCL/珪藻土(wako)ブレンド物について、照射量が30kGyでの珪藻土の各配合率に関するTGA曲線を示す。

す。

【図8】PCL/珪藻土(wako)ブレンド物について、照射量が50kGyでの珪藻土の各配合率に関するTGA曲線を示す。

【図9】PCL/珪藻土(wako)ブレンド物について、照射量が100kGyでの珪藻土の各配合率に関するTGA曲線を示す。

【図10】PCL/珪藻土(wako)ブレンド物について、照射量が160kGyでの珪藻土の各配合率に関するTGA曲線を示す。

【図11】PCL/珪藻土(sigma)ブレンド物について、珪藻土の各配合率に関するTGA曲線を示す。

【図12】PCL/珪藻土(sigma)ブレンド物について、照射量が30kGyでの珪藻土の各配合率に関するTGA曲線を示す。

【図13】PCL/珪藻土(sigma)ブレンド物について、照射量が50kGyでの珪藻土の各配合率に関するTGA曲線を示す。

【図14】PCL/珪藻土(sigma)ブレンド物について、照射量が100kGyでの珪藻土の各配合率に関するTGA曲線を示す。

【図15】PCL/珪藻土(sigma)ブレンド物について、照射量が160kGyでの珪藻土の各配合率に関するTGA曲線を示す。

【図16】照射PCLの応力と伸度の関係を示す。

【図17】PCL及びPCL/珪藻土(wako)ブレンド物の各配合率に関するヤング率と照射量の関係を示す。

【図18】PCL及びPCL/珪藻土(sigma)ブレンド物の各配合率に関するヤング率と照射量の関係を示す。

【図19】PCLと各配合率が20%のPCL/珪藻土(wako、sigma)ブレンド物の切断強度と照射量の関係を示す。

【図20】PCLと各配合率が20%のPCL/珪藻土(wako、sigma)ブレンド物の破断伸度と照射量の関係を示す。

【図21】PCLの各せん断速度に対する溶融粘度とせん断応力の関係を各照射量に関してプロットしたものである。

【図22】照射量0kGyでの各せん断速度に対する溶融粘度とせん断応力の関係をPCL/珪藻土(wako)ブレンド物の珪藻土配合率に関してプロットしたものである。

【図23】照射量30kGyでの各せん断速度に対する溶融粘度とせん断応力の関係をPCL/珪藻土(wako)の珪藻土の配合率に関してプロットしたものである。

【図24】照射量50kGyでの各せん断速度に対する溶融粘度とせん断応力の関係をwako珪藻土の配合率に関してプロットしたものである。

【図25】照射量100kGyでの各せん断速度に対する溶融粘度とせん断応力の関係をPCL/珪藻土(wako)の珪藻土の配合率に関してプロットしたものである。

【図26】照射量160kGyでの各せん断速度に対する溶融

粘度とせん断応力の関係をPCL/珪藻土(wako)の珪藻土の配合率に関してプロットしたものである。

【図27】照射量が0kGyにおける各せん断速度に対する溶融粘度とせん断応力の関係をPCL/珪藻土(sigma)の珪藻土の配合率に関してプロットしたものである。

【図28】照射量が30kGyにおける各せん断速度に対する溶融粘度とせん断応力の関係をPCL/珪藻土(sigma)の珪藻土の配合率に関してプロットしたものである。

【図29】照射量が50kGyにおける各せん断速度に対する溶融粘度とせん断応力の関係をPCL/珪藻土(sigma)の珪藻土の配合率に関してプロットしたものである。

【図30】照射量が100kGyにおける各せん断速度に対する溶融粘度とせん断応力の関係をPCL/珪藻土(sigma)の珪藻土の配合率に関してプロットしたものである。

【図31】照射量が160kGyにおける各せん断速度に対する溶融粘度とせん断応力の関係をPCL/珪藻土(sigma)の珪藻土の配合率に関してプロットしたものである。

【図32】PCLとPCL/珪藻土(wako及びsigma)ブレンド物の配合率20%の試料についての角速度に対する溶融粘度の測定結果を示す。

【図33】PCL単独、PCL/珪藻土(wako)20%ブレンド物、PCL/珪藻土(sigma)20%ブレンド物を試料として測定温度150℃、各照射量に関して単位時間あたりの角速度に対するずり弾性率の測定結果を示す。

【図34】PCLに20%珪藻土をブレンドした湯合の照射線量が0kGyの試料の角速度に対する伸長粘度の測定結果を示す。

【図35】PCLに20%珪藻土をブレンドした湯合の照射線量が30kGyの試料の角速度に対する伸長粘度の測定結果を示す。

【図36】PCLに20%珪藻土をブレンドした湯合の照射線量50kGyの試料の角速度に対する伸長粘度の測定結果を示す。

【図37】PCLの各照射量についての動的弾性率の測定結果を示す。

【図38】PCL/珪藻土(sigma)ブレンド物の珪藻土の配合率20%試料についての動的弾性率の測定結果を示す。

【図39】PCL/珪藻土(wako)ブレンド物の珪藻土の配合率20%試料をについての動的弾性率の測定結果を示す。

【図40】PCLの各照射量に関する重量減少の測定結果を示す。

【図41】未照射でのPCL/珪藻土(wako)ブレンド物の配合率に関する重量減少の測定結果を示す。

【図42】未照射でのPCL/珪藻土(sigma)ブレンド物の配合率に関する重量減少の測定結果を示す。

【図43】照射量160kGyでのPCL/珪藻土(wako)ブレンド物の配合率に関する重量減少の測定結果を示す。

【図44】照射量160kGyでのPCL/珪藻土(sigma)ブレンド物の配合率に関する重量減少の測定結果を示す。

【図45】PCL/珪藻土(wako)ブレンド物の珪藻土の配合率20%での各照射量に関する重量減少の測定結果を示す。

【図46】CL/珪藻土(sigma)ブレンド物の珪藻土の配合率20%での各照射量に関する重量減少の測定結果を示す。

【図47】PCLの未照射と160kGy照射された試料の分解前と分解後12時間後、24時間後のSEMによる画像である。

*

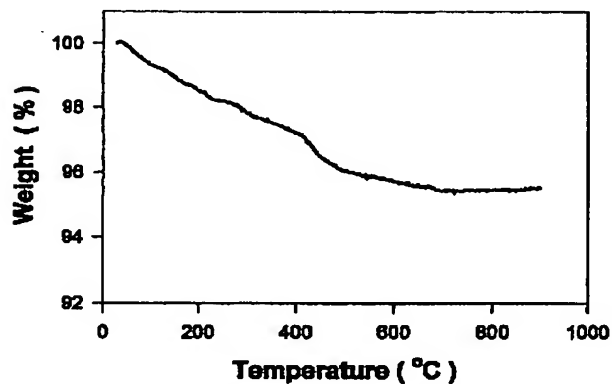
*【図48】PCL/珪藻土(wako)ブレンド物の配合率5%でのSEM画像である。

【図49】PCL/珪藻土(wako)ブレンド物の配合率20%でのSEM画像である。

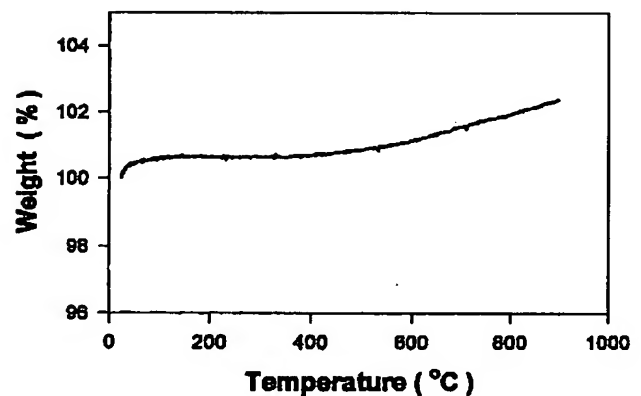
【図50】PCL/珪藻土(sigma)ブレンド物の配合率5%でのSEMによる画像である。

【図51】PCL/珪藻土(sigma)ブレンド物の配合率20%でのSEMによる画像である。

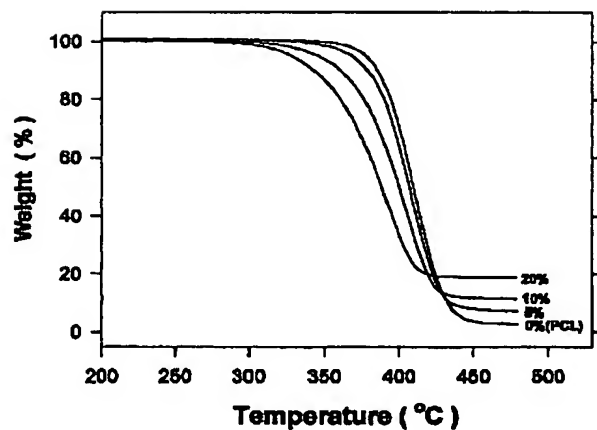
【図1】



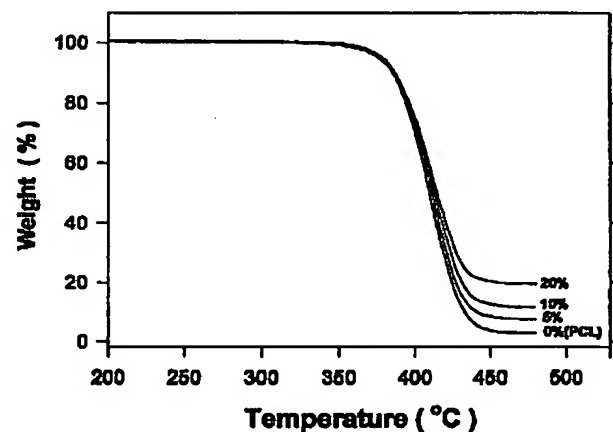
【図2】



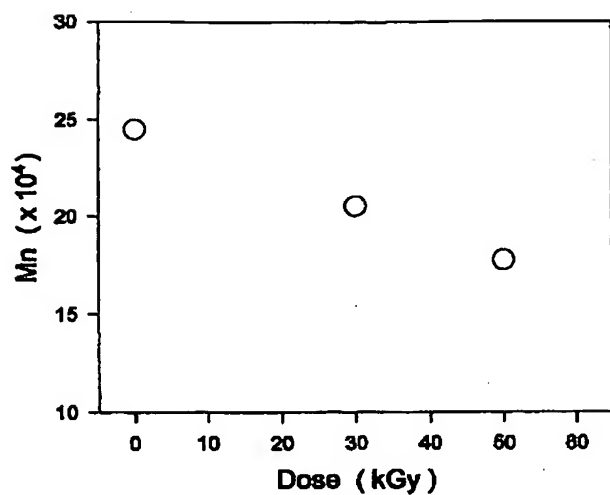
【図3】



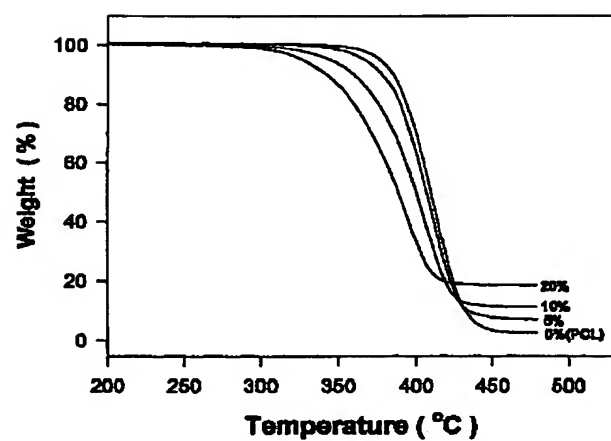
【図4】



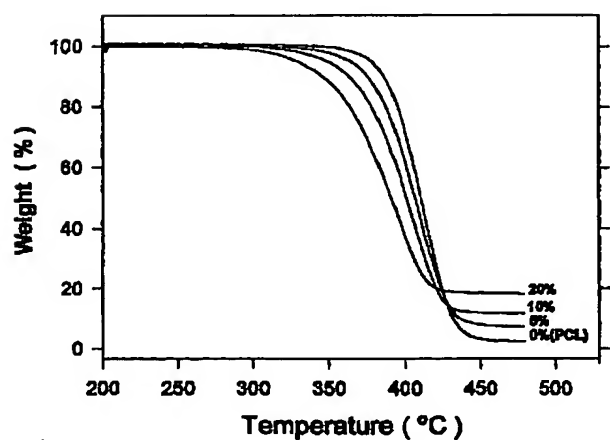
【図5】



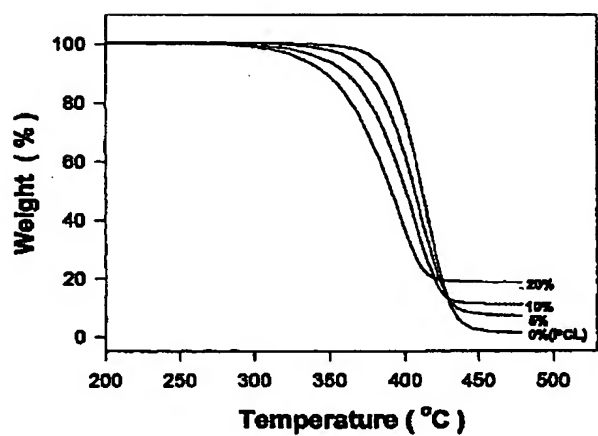
【図6】



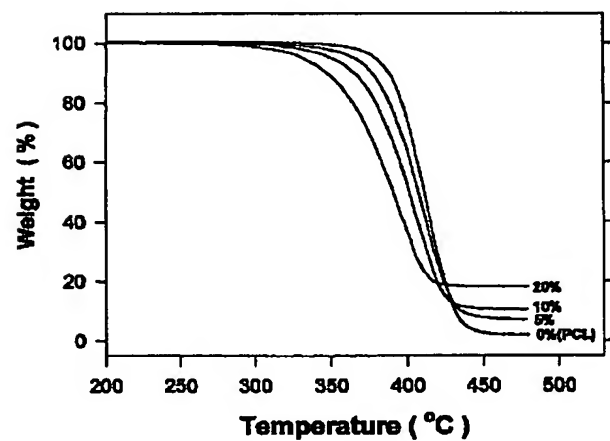
【図7】



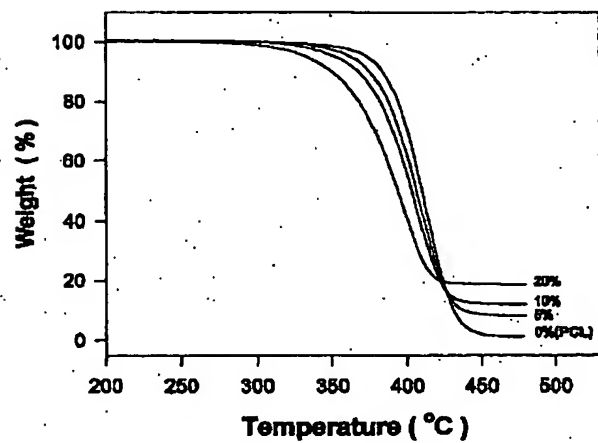
【図8】



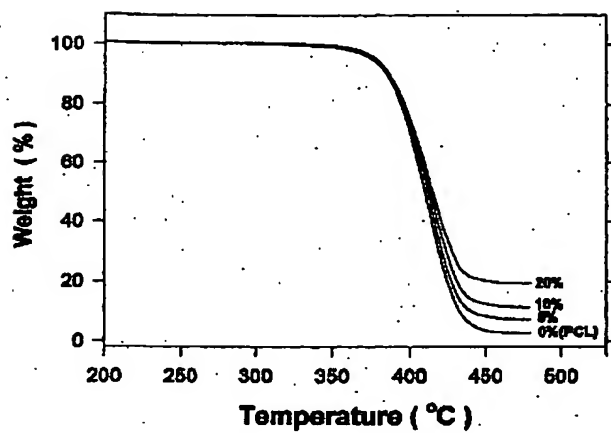
【図9】



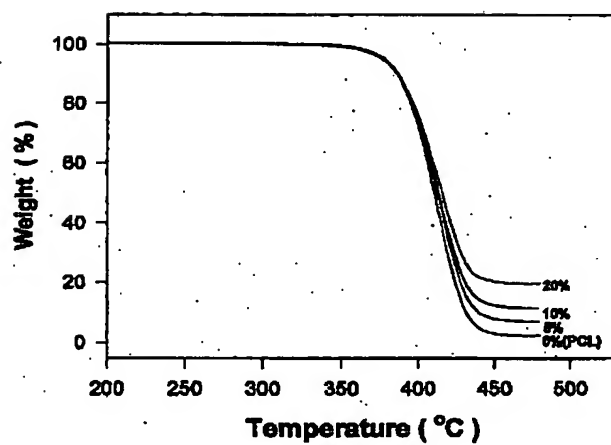
【図10】



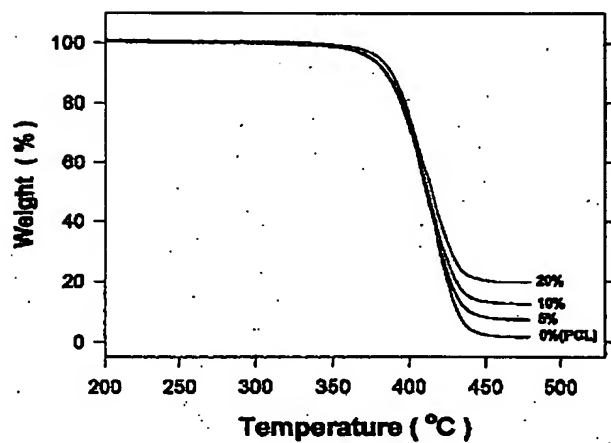
【図11】



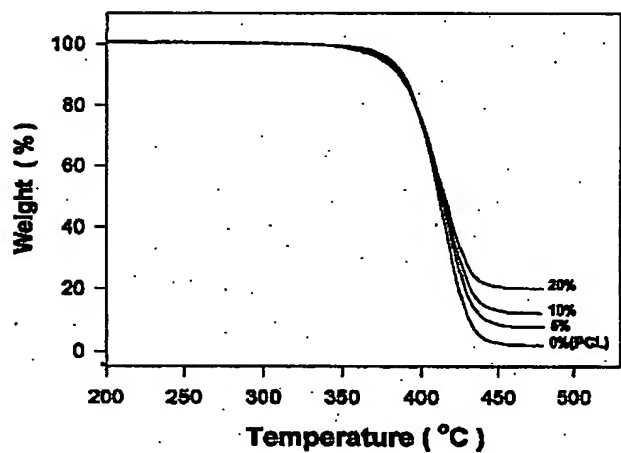
【図12】



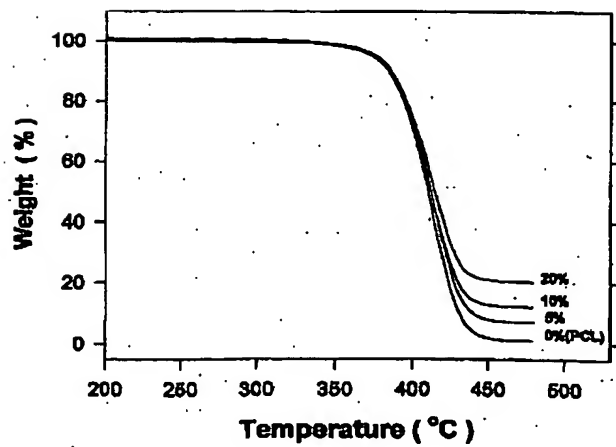
【図13】



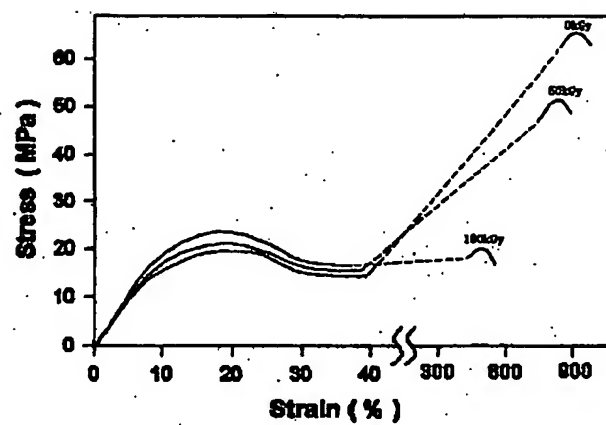
【図14】



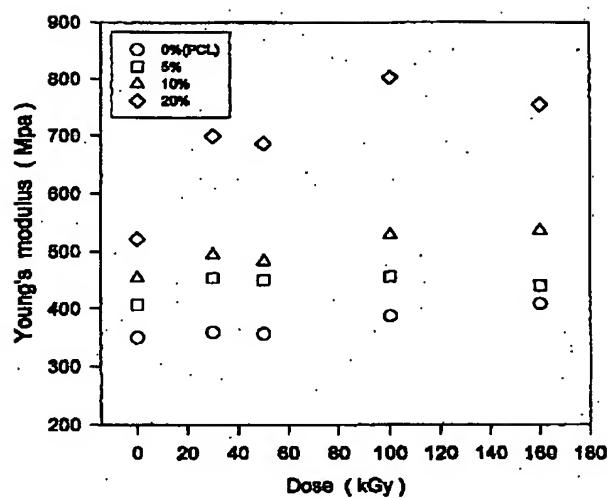
【図15】



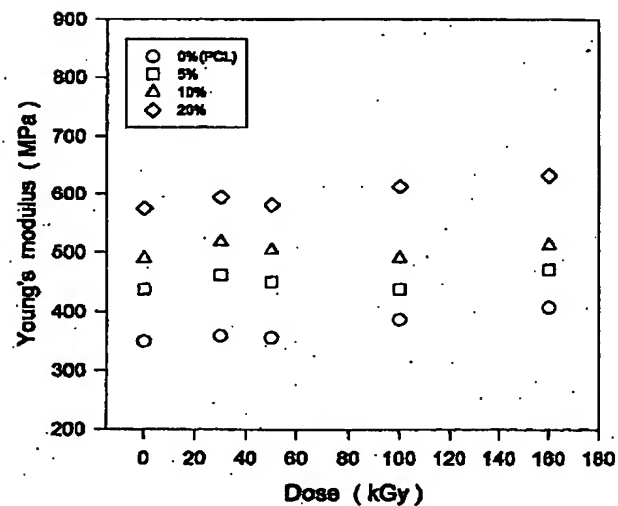
【図16】



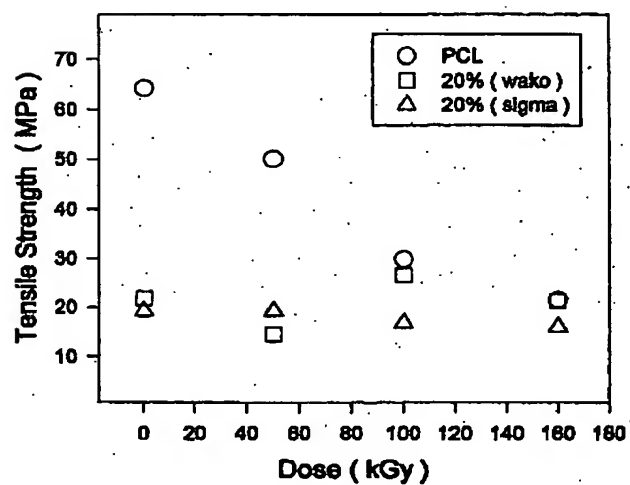
【図17】



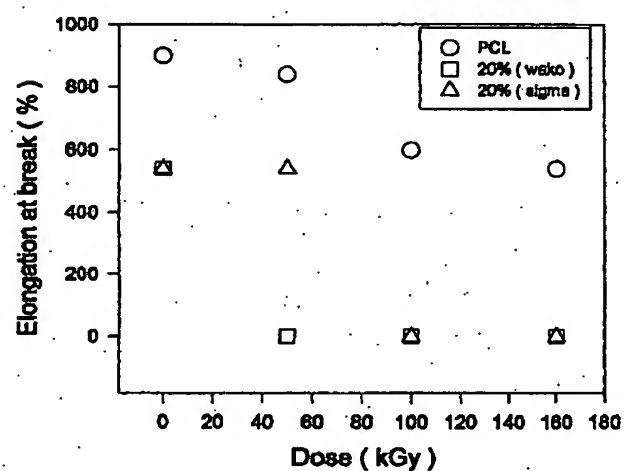
【図18】



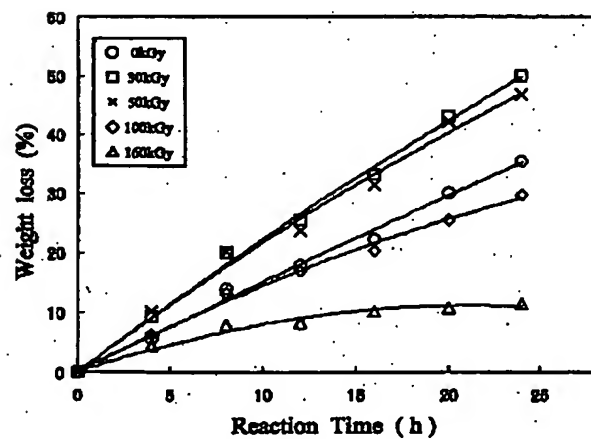
【図19】



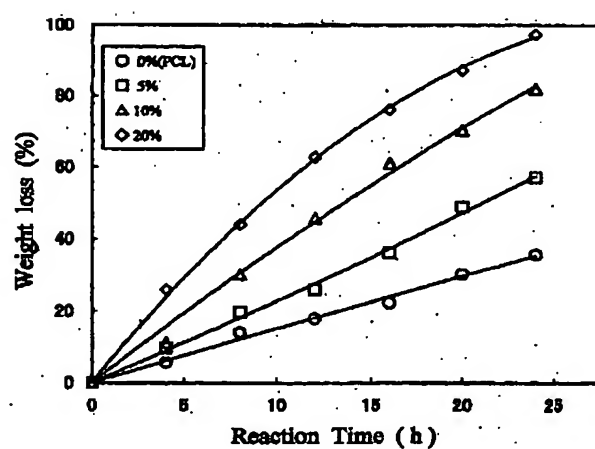
【図20】



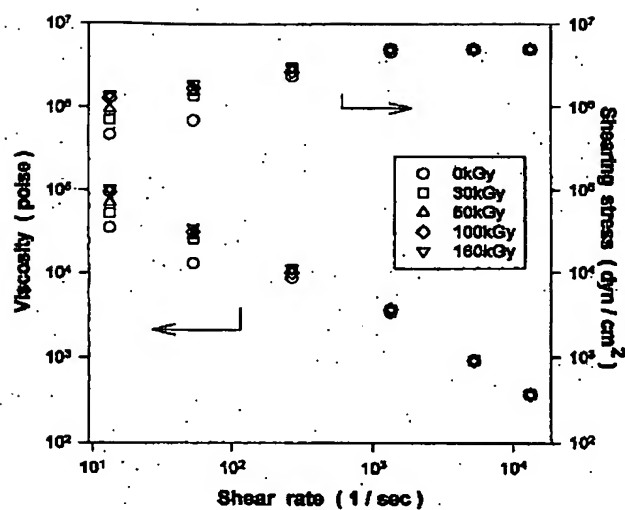
【図40】



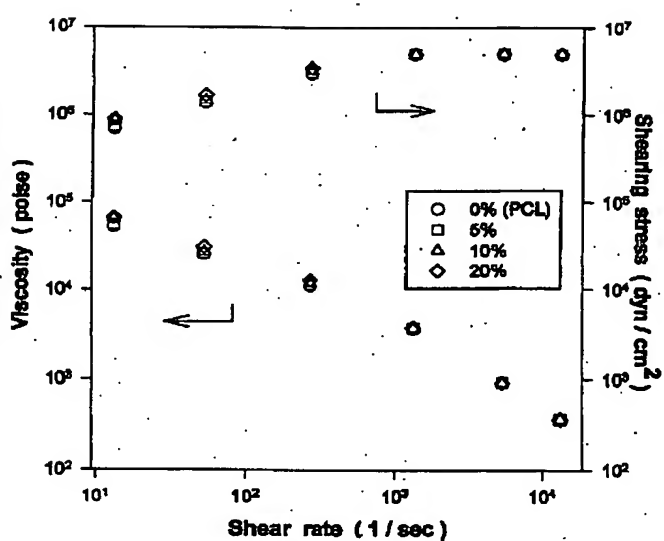
【図41】



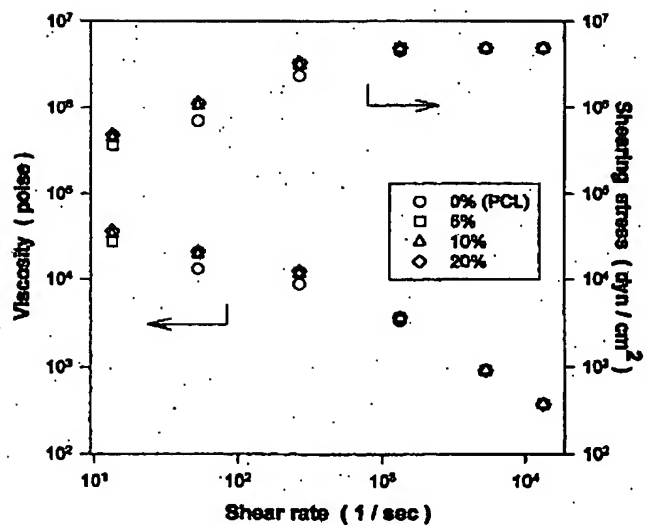
【図21】



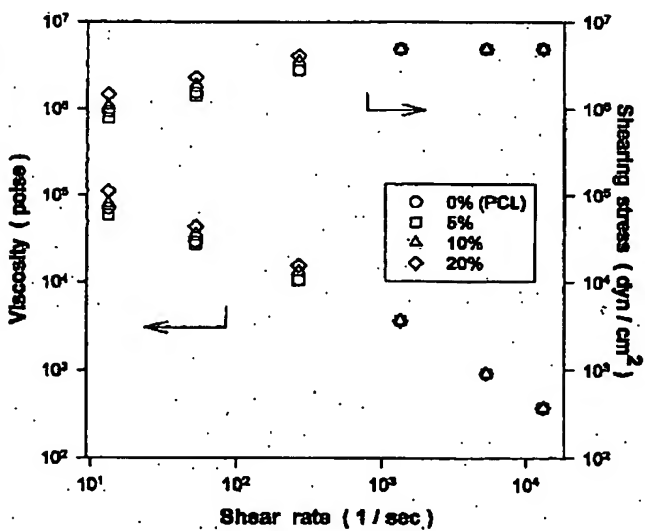
【図23】



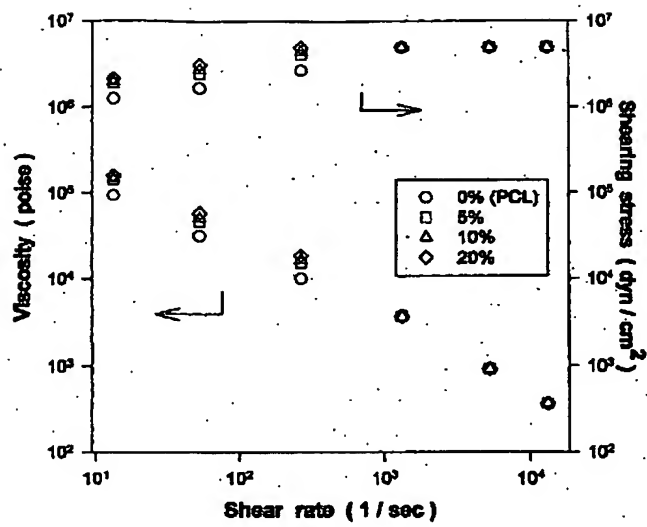
【図22】



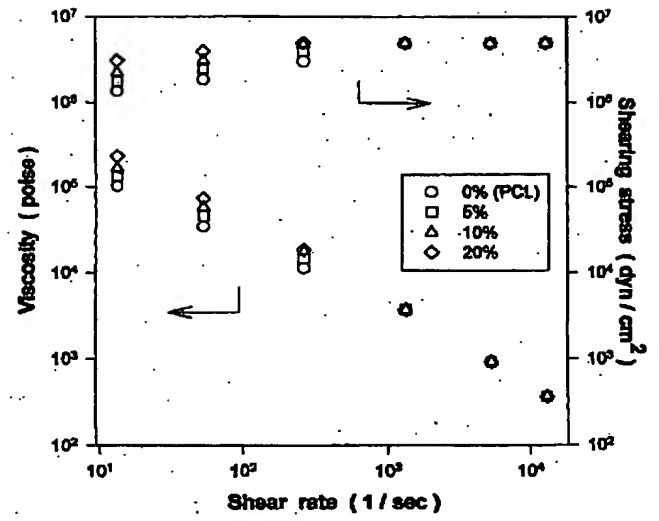
【図24】



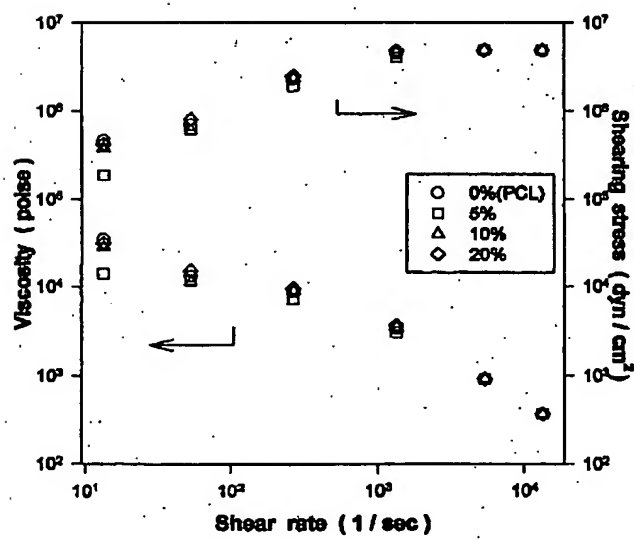
【図25】



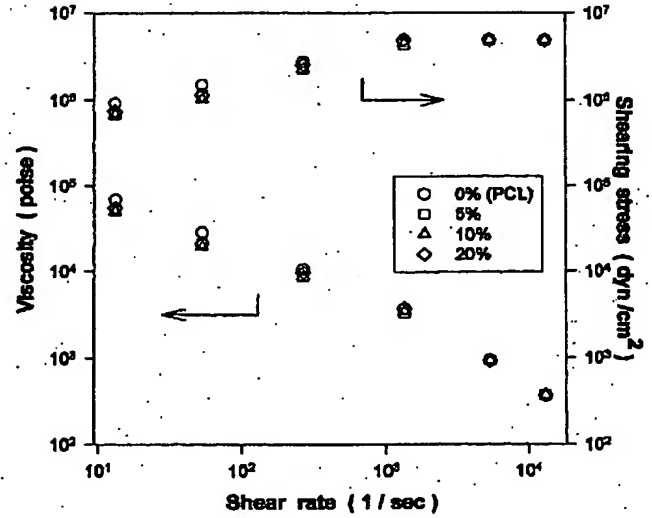
【図26】



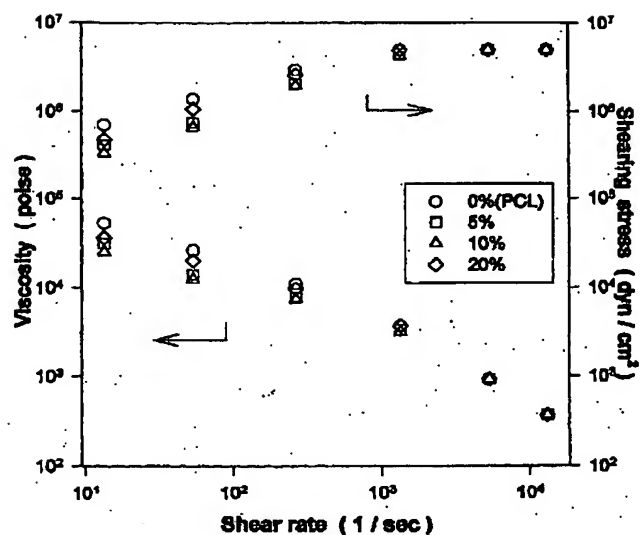
【図27】



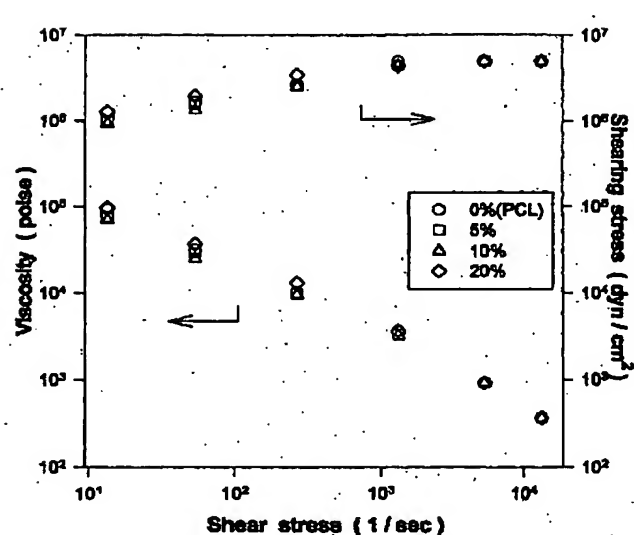
【図29】



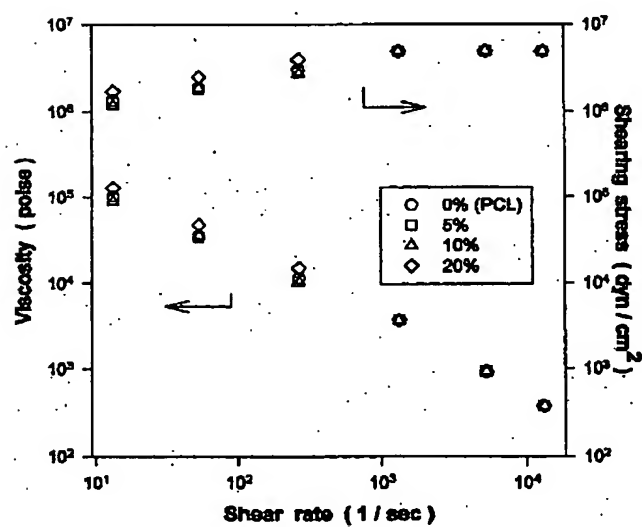
【図28】



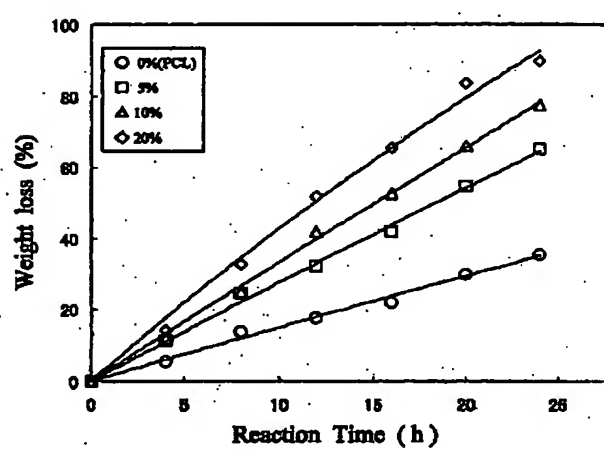
【図30】



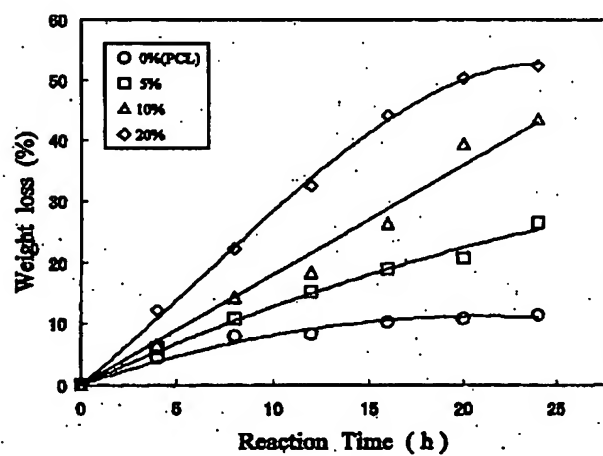
【図31】



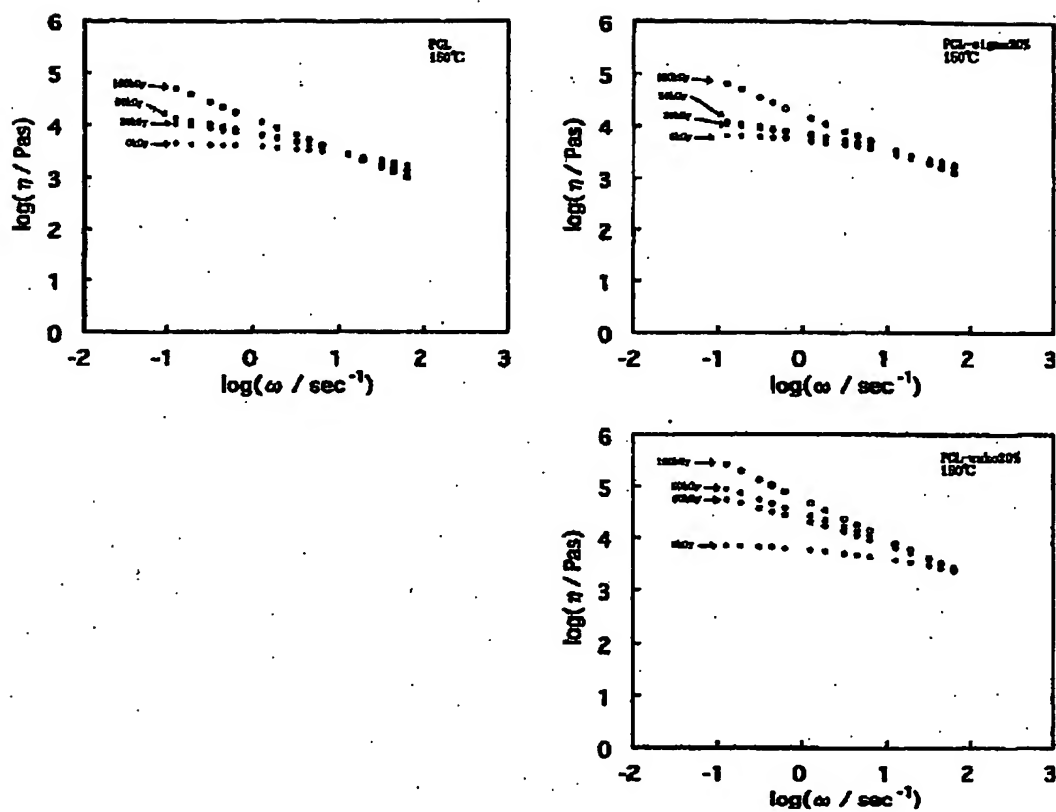
【図42】



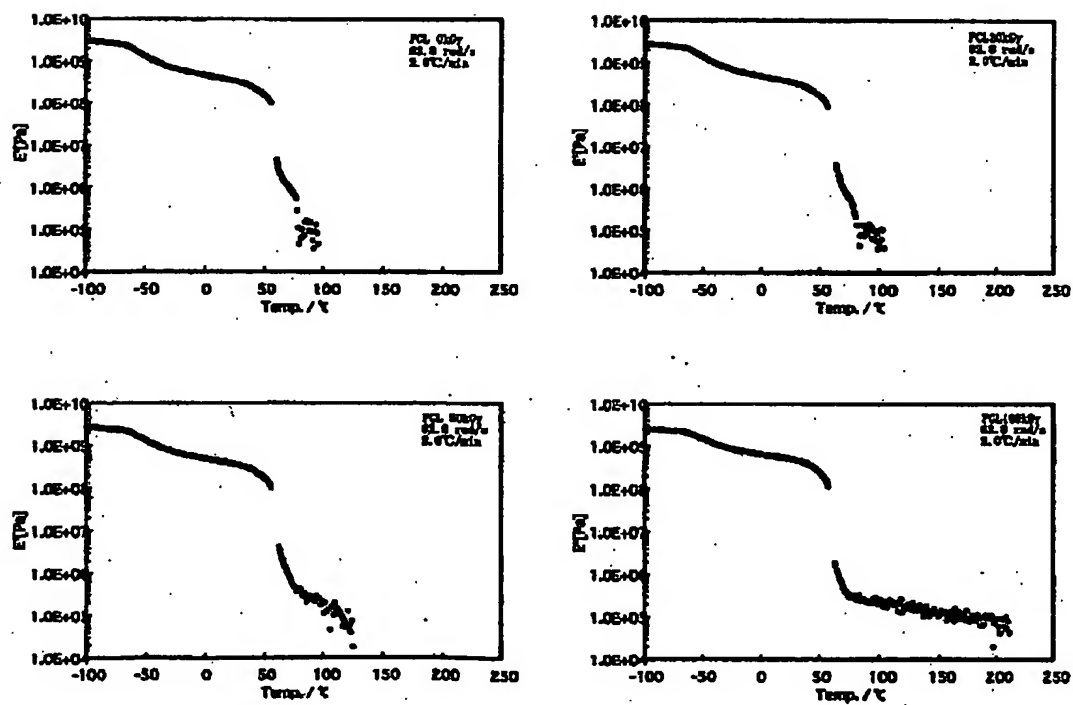
【図43】



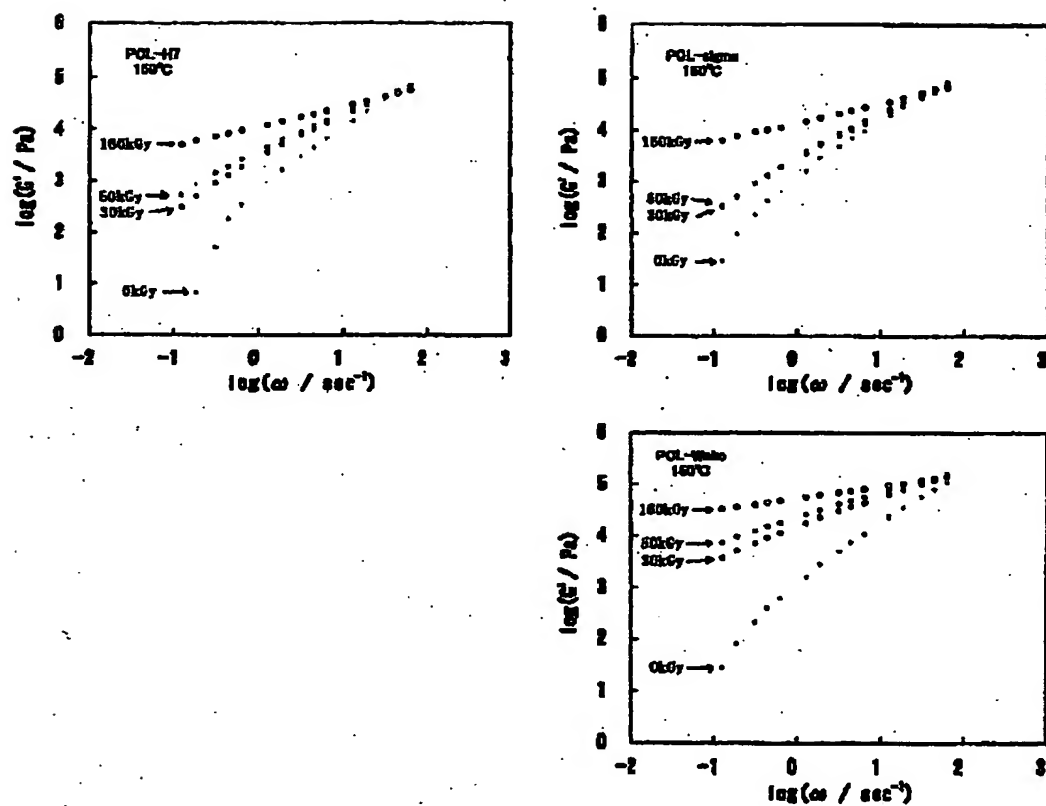
【図32】



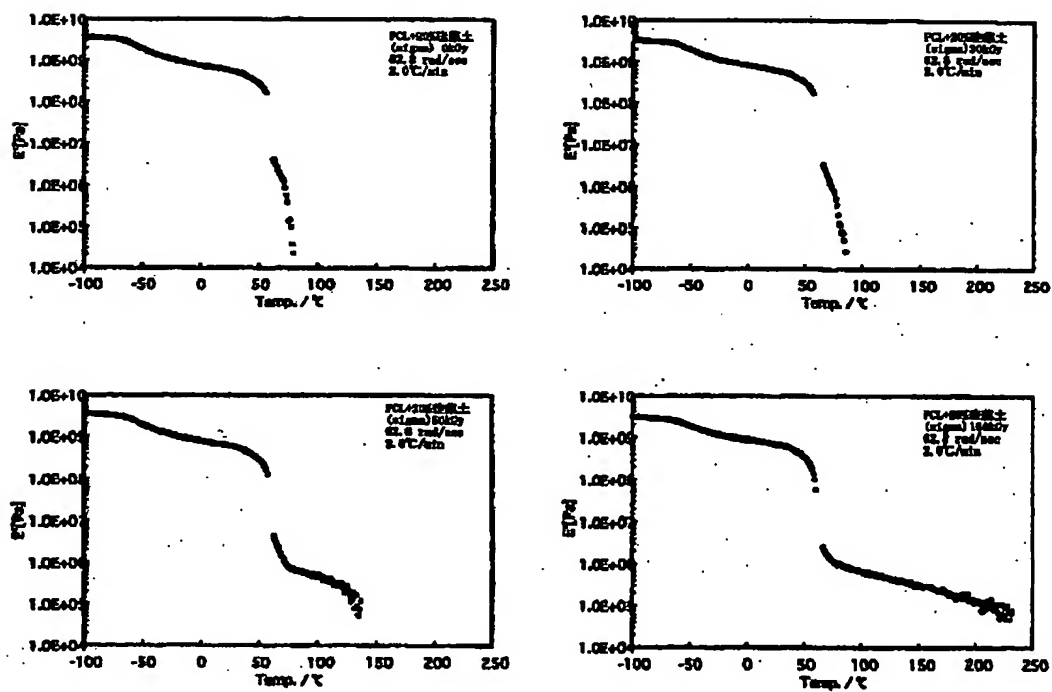
【図37】



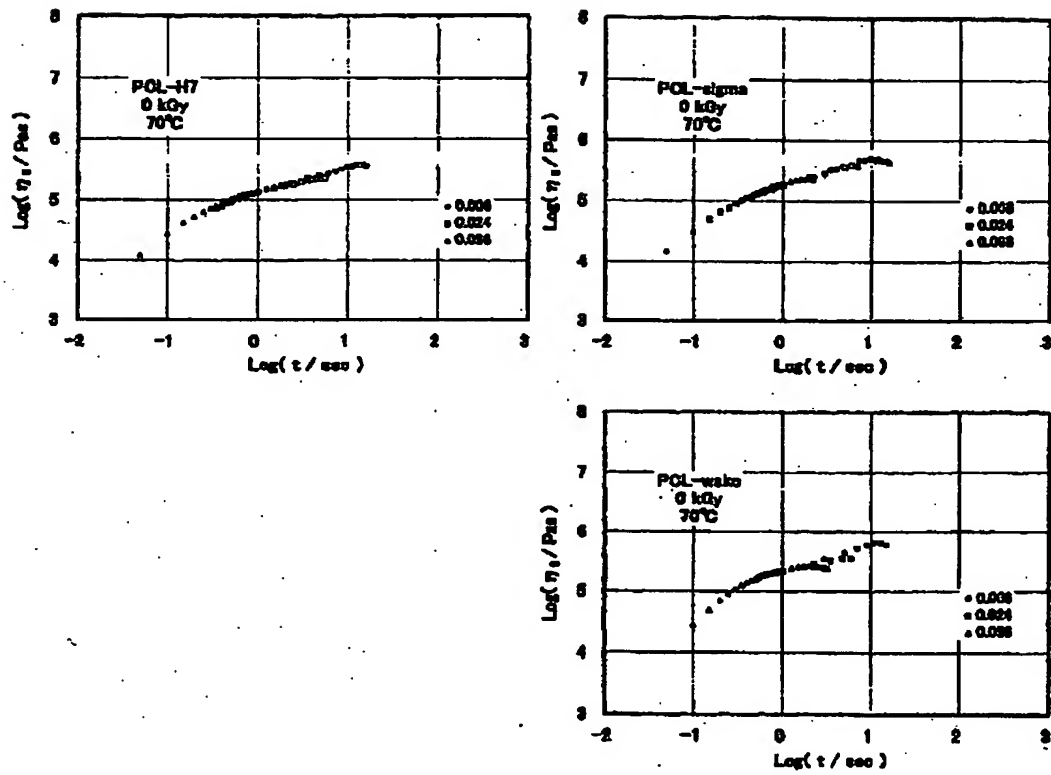
【図33】



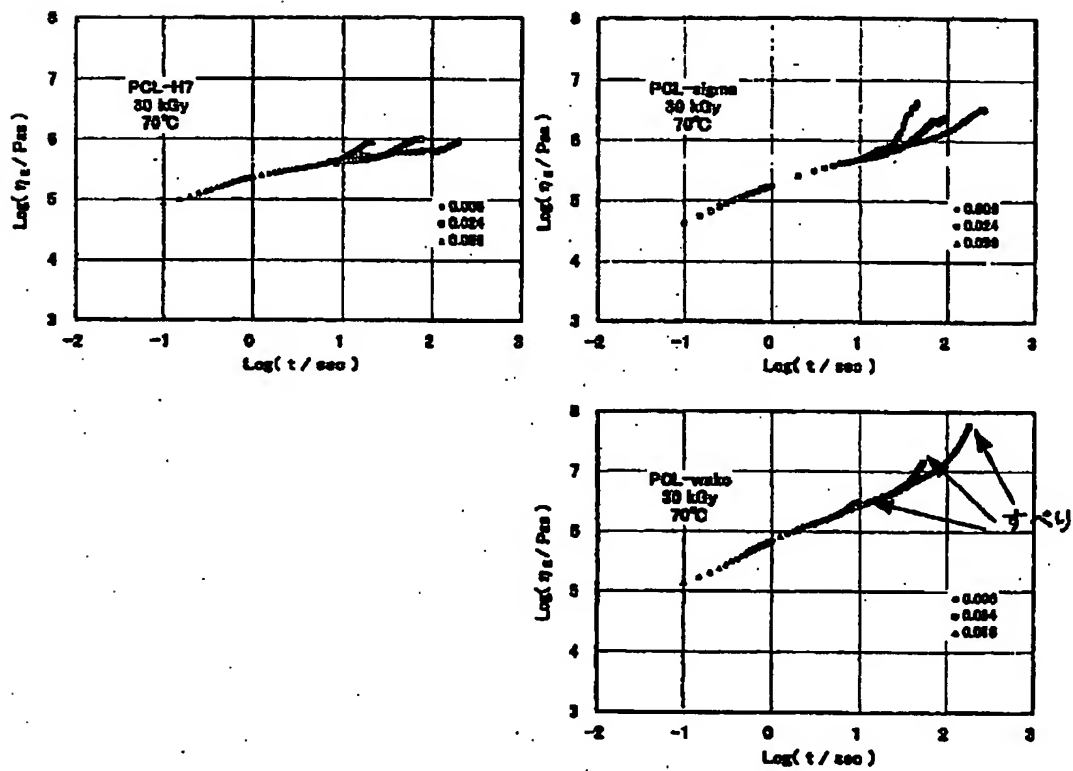
【図38】



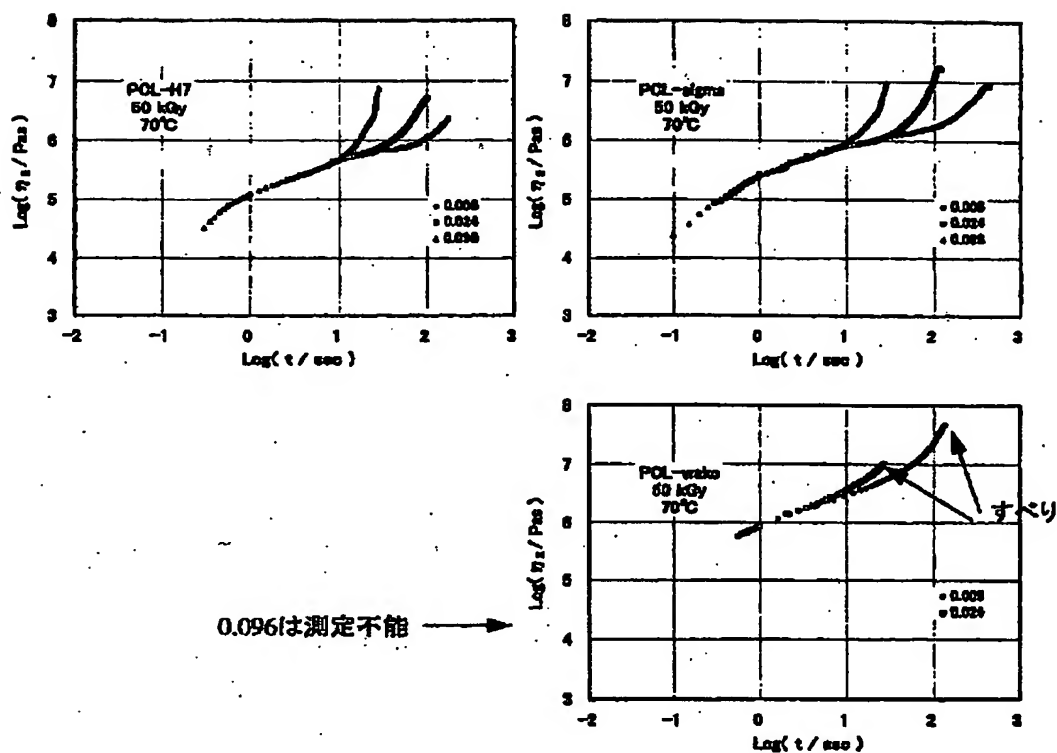
【図34】



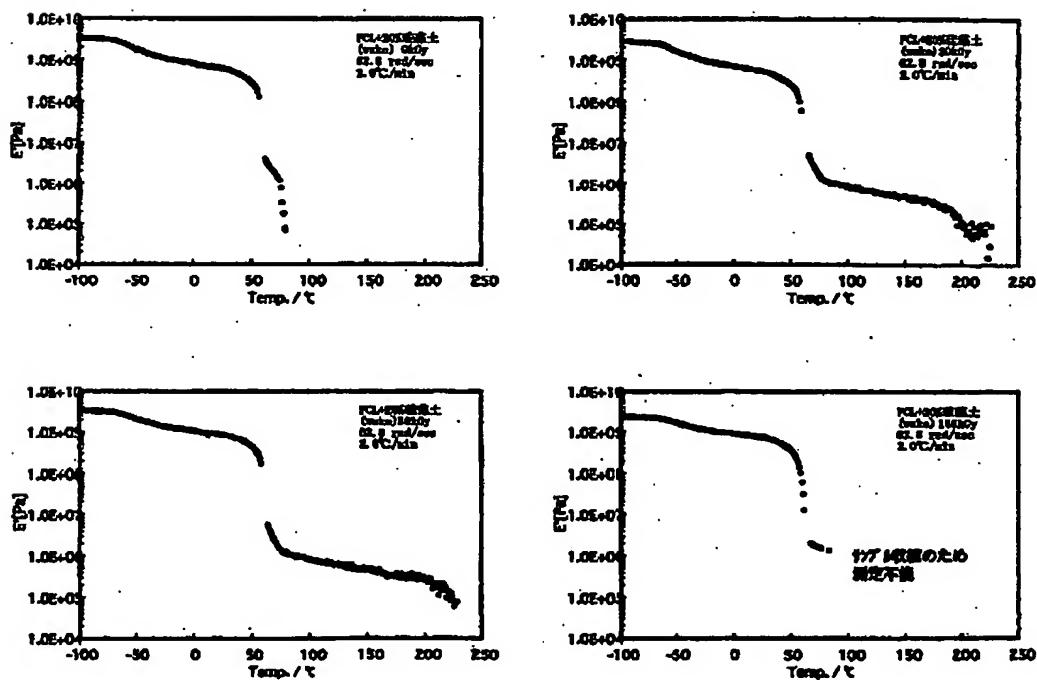
【図35】



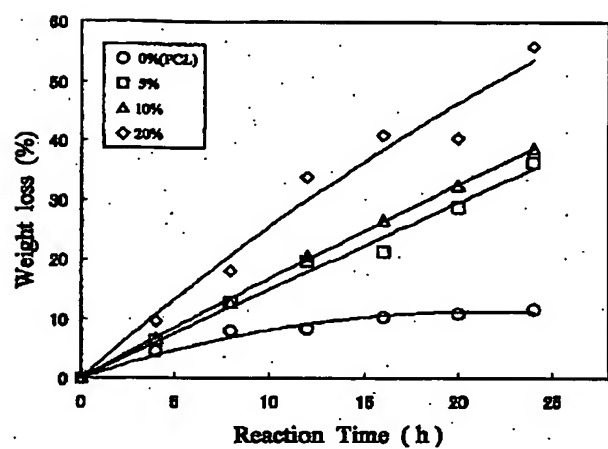
【図36】



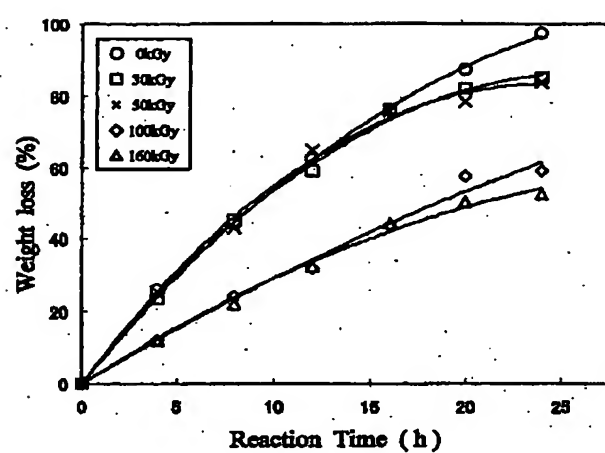
【図39】



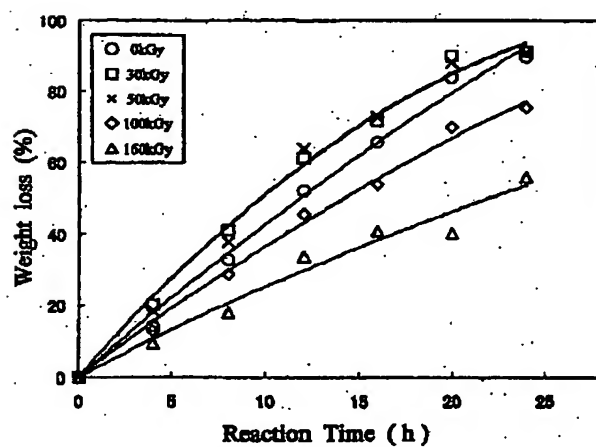
【図44】



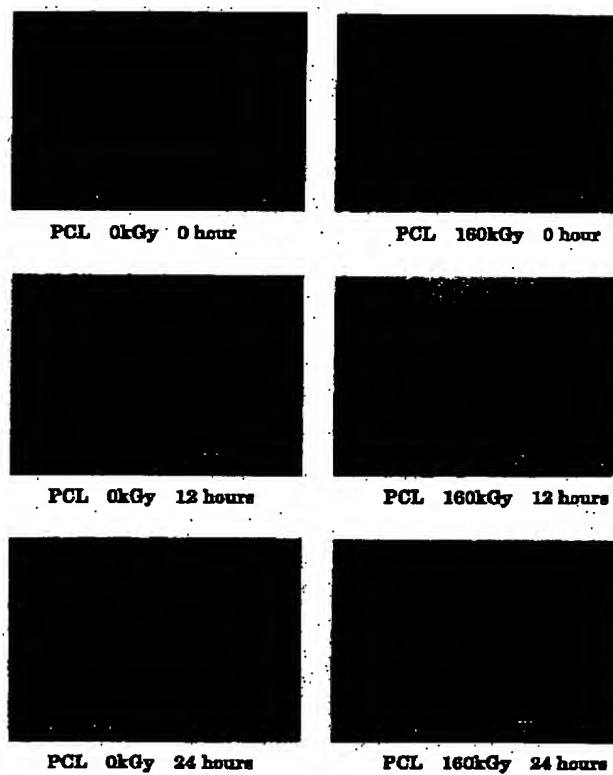
【図45】



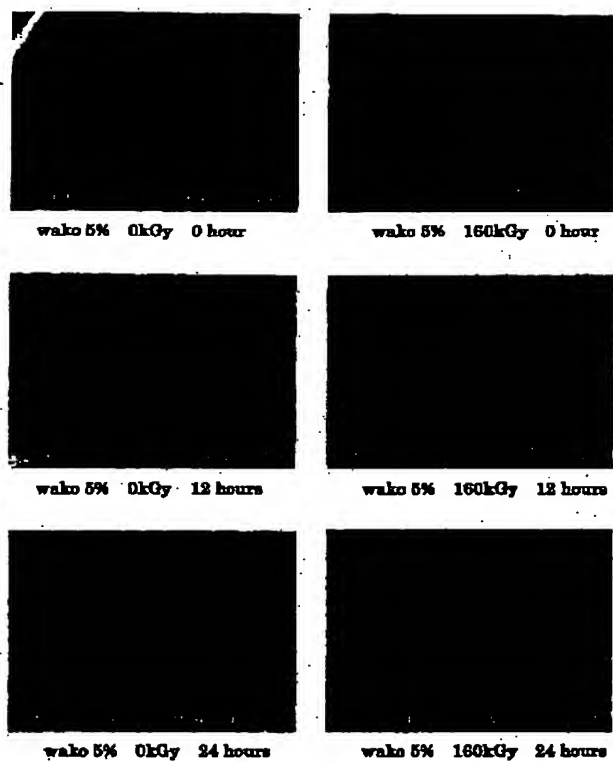
【図46】



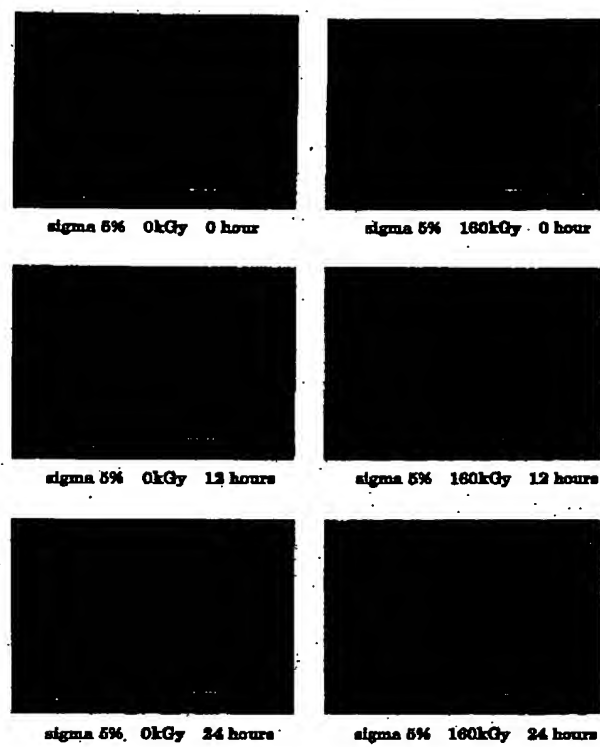
【図47】



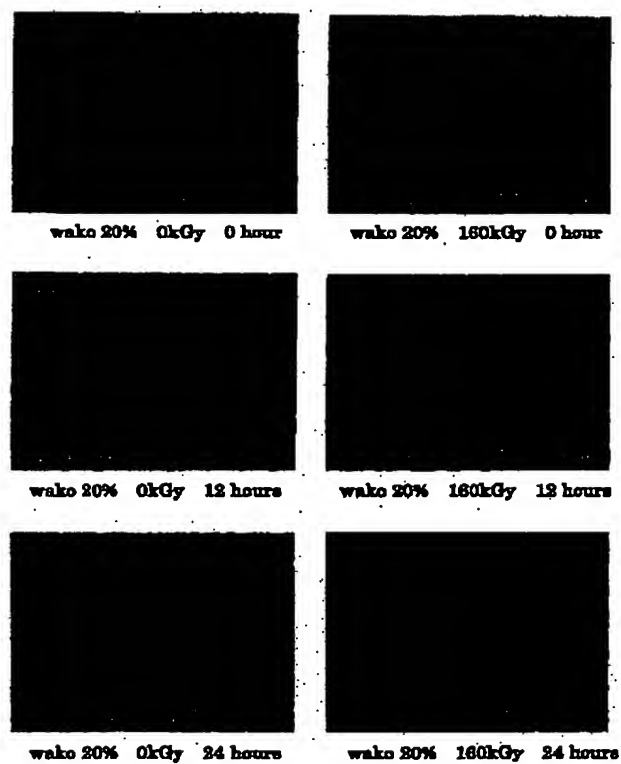
【図48】



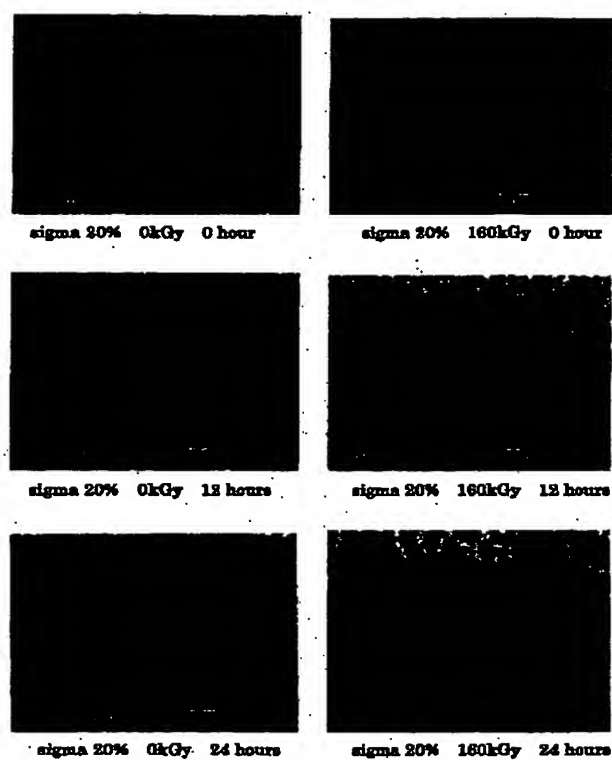
【図50】



【図49】



【図51】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル (参考)
C 0 8 J 3/28	C F D	C 0 8 J 3/28	C F D 4 G 0 7 5
5/18	C F D	5/18	C F D 4 J 0 0 2
7/00	3 0 2	7/00	3 0 2
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	
C 0 8 L 67/04		C 0 8 L 67/04	
// B 2 9 K 67:00	Z B P	B 2 9 K 67:00	Z B P
B 2 9 L 7:00	Z B P	B 2 9 L 7:00	Z B P

F ターム(参考) 2B024 DB01
4F070 AA47 AB09 AC22 AE01 AE30
CA04 CC02 HA02 HA03 HA04
HB01 HB05 HB07 HB10 HB12
HB14
4F071 AA43 AA44 AB30 AF52 AG14
AG15 AH01 BA01 BB06 BB09
BC01
4F073 AA05 BA23 BA47 BA52 BB01
CA41 CA42 CA45 HA11 HA14
4F207 AA01 AA24 AB05 AB06 AB07
AB08 AB09 AB11 AB12 AE10
AG01 AH01 KA01 KA17 KA19
KL63 KW41
4G075 AA32 BA05 CA38 CA39 CA65
FC20
4J002 CF031 CF131 CF181 CF191
DJ036 FD020 FD060 FD170
FD200 GA01